



Andreia Alexandra Santos Alexandrino

Licenciada em Engenharia de Materiais

**Avaliação de materiais barreira na
produção de embalagens rígidas de
plástico para a indústria alimentar**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientadora: Prof^a. Doutora Maria Teresa Cidade,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa

Co-orientadora: Eng^a. Márcia Damas, Logoplaste

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Paulo Borges

Arguente(s): Prof. Doutora Ana Maria Ramos

Vogal: Prof. Doutora Maria Teresa Cidade

Vogal: Eng^a Márcia Damas



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2012



Andreia Alexandra Santos Alexandrino

Licenciada em Engenharia de Materiais

Avaliação de materiais barreira na produção de embalagens rígidas de plástico para a indústria alimentar

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientadora: Prof^a. Doutora Maria Teresa Cidade,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa

Co-orientadora: Eng^a. Márcia Damas, Logoplaste

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Paulo Borges

Arguente(s): Prof. Doutora Ana Maria Ramos

Vogal: Prof. Doutora Maria Teresa Cidade

Vogal: Eng^a Márcia Damas

Avaliação de materiais barreira na produção de embalagens rígidas de plástico para a indústria alimentar

Copyright © Andreia Alexandra Santos Alexandrino, 2012

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

E assim chega ao fim mais uma fase da minha vida, e não posso deixar de agradecer àqueles que me ajudaram a crescer pessoal e profissionalmente durante todos estes anos.

Quero agradecer à professora Teresa Cidade, minha orientadora, por me ter dado a oportunidade de estagiar numa empresa como a Logoplaste, e por toda a ajuda prestada no decorrer desta dissertação.

À Engenheira Márcia Damas, a minha co-orientadora, por me ter aturado nestes 6 meses, pela ajuda, conhecimento, compreensão, companheirismo e sobretudo pela amizade. Obrigada Márcia.

Às Engenheiras Susana Garcia, Verónica Salgueiro e Maria Eugénia Zacarias, por toda a aprendizagem, amizade e paciência. Um muito obrigado ao meu colega da frente, Luís Barros, por toda a ajuda e amizade.

A todos os meus “colegas” da Logoplaste Innovation Lab, pela recepção fantástica, ajuda e carinho demonstrado no decorrer destes 6 meses de estágio. Um muito obrigado a todos.

Aos meus exemplos - a minha família - pelo amor, dedicação e paciência demonstrados desde sempre, tornando-me na pessoa que sou hoje. Obrigada mãe, pai, avó, mano e sobrinho.

Ao Alexandre Duarte, um muito obrigada por tudo o que significas para mim.

Aos meus queridos amigos de sempre, que alegam os meus dias, com as nossas palhaçadas e brincadeiras. Obrigada por tornarem a minha vida tão mais saudável e feliz.

Um especial agradecimento à minha amiga Catarina Parda, por todos e bons anos de amizade verdadeira. Sabes que sem ti não era a pessoa que sou hoje. Obrigada.

Aos meus colegas de curso que tornaram estes 5 anos de percurso académico bem mais leves e divertidos: Ana Raquel Vitorino, Hugo Fernandes, Hugo Godinho, Bruno Catela, Rafael Santos, João Oliveira, Luis Santos, João Pires,... e a todos os outros que não mencionei.

Um agradecimento especial à minha colega e amiga Sara Gil, companheira de todas as aventuras académicas e não só. Para ti, a melhor sorte do mundo.

Resumo

Neste documento apresenta-se o trabalho desenvolvido no âmbito da “*Avaliação de materiais barreira na produção de embalagens rígidas para a indústria alimentar*”, realizado no decorrer de um estágio curricular na empresa Logoplaste Innovation Lab.

Este projecto consistiu no estudo e avaliação de diferentes incorporações de materiais barreira em garrafas de plástico com diferentes características, onde se pretendeu estudar e analisar o desempenho à permeabilidade ao oxigénio e ao dióxido de carbono.

No caso da permeabilidade ao oxigénio, diversas embalagens, com e sem protecção barreira, foram introduzidas numa câmara onde foi purgado todo o oxigénio nelas presente e no decorrer de vários dias foi medido o ingresso de oxigénio que ocorreu pelas paredes das mesmas. Depois de concluída a medição, foi calculada a Velocidade de Transmissão de Oxigénio (OTR) e o Factor de Melhoramento de Barreira (BIF), de modo a caracterizar-se a eficiência da utilização de materiais barreira na protecção contra a entrada de oxigénio.

Para o estudo de permeabilidade ao dióxido de carbono, um dos objectivos foi a validação do equipamento de medição de dióxido de carbono – Lab.co da marca ACM – para a qual foi efectuada uma análise comparativa medindo embalagens carbonatadas com diferentes níveis, tanto no equipamento como em manómetros de pressão, incorporados nos gargalos das embalagens. Outro dos objectivos colocados foi o estudo da influência de sobrecarbonatação na velocidade de perda de dióxido de carbono, onde foram utilizadas várias embalagens com diferentes carbonatações, de modo a que, durante 6 semanas, se fizessem medições diárias de pressão, verificando qual a perda desse gás através das paredes das garrafas. Após a realização desses mesmos ensaios calculou-se a Velocidade de Perda de dióxido de carbono.

Abstract

This dissertation explores the topic "Evaluation of barrier materials in the production of rigid plastic packaging for the food industry", done during a 6 months traineeship in the company Logoplaste Innovation Lab.

The scope of this study was to further evaluate the different incorporation of barrier materials in plastic bottles with distinct characteristics, in order to analyze the performance of the permeability to oxygen and carbon dioxide.

In the case of oxygen permeability, some packages, with and without barrier protection, were introduced in a chamber where all the oxygen was purged. During several days the influx of oxygen that occurred on the bottles wall was measured. After the measurement, the Oxygen Transmission Rate (OTR) and the Barrier Improvement Factor (BIF) were calculated to characterize the efficiency of the barrier materials utilization for the protection against the ingress of oxygen.

To study the permeability to carbon dioxide, one of the goals was the validation of the measuring equipment of carbon dioxide – Lab.co of the brand ACM – and, for that, a comparative analysis was made by measuring packaging carbonated with different levels, in the equipment and in the pressure gauge, incorporated into the necks of the containers. Moreover, an additional goal of this dissertation was to study the influence of over carbonation in the rate of loss of carbon dioxide, where several containers were used with different carbonation in the way that, for 6 weeks, daily measurements of pressure were made to check how much the loss of that gas through the walls of the bottles was. After performing these tests, the loss rate of carbon dioxide was calculated.

Índice de Conteúdos

Agradecimentos	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Índice de Conteúdos.....	vii
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas.....	xi
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1. Logoplaste	1
1.1.1. <i>Logoplaste Innovation Lab</i>	1
1.2. Constituição e objectivos do estágio.....	2
1.3. O Polietileno Tereftalato – PET	3
1.3.1. Métodos de obtenção do PET	3
1.3.2. Embalagens Plásticas em PET.....	4
1.4. Processamento de Termoplásticos	5
1.4.1. Moldação por Injecção	6
1.4.2. Moldação por Co-injecção	7
1.4.3. Moldação por sopro	9
1.5. Permeabilidade	11
1.5.1. Permeabilidade em embalagens plásticas	12
1.5.2. Efeitos da permeabilidade nas embalagens.....	13
1.6. Propriedades Barreira	13
1.6.1. <i>Shelf life</i> – Tempo de Vida Útil	13
1.6.2. Barreiras Passivas	14
1.6.3. Barreiras Activas.....	15
1.7. Materiais Barreira utilizados nesta Dissertação.....	16
1.7.1. M&G PoliProtect JB	16
1.7.2. Nylon – MXD6.....	16
1.7.3. EVOH	16
1.7.4. A100 (Valspar)	17
Capítulo 2 - Apresentação dos equipamentos de medição	19
2.1. LAB.CO	19
2.2. Equipamento OXY-4 trace v3	19

Capítulo 3 – Procedimentos Experimentais	21
3.1. Permeabilidade ao Oxigénio	21
3.2. Permeabilidade ao Dióxido de Carbono.....	24
3.2.1. Validação do equipamento	24
3.2.2. Estudo da influência de sobrecarbonatação na velocidade de perda de CO ₂	25
Capítulo 4 - Apresentação e Discussão de Resultados.....	27
4.1. Permeabilidade ao oxigénio.....	27
4.2. Permeabilidade ao dióxido de carbono	35
4.2.1. Validação do equipamento de medição de CO ₂ – Lab.co	35
4.2.2. Estudo da influência de sobrecarbonatação na velocidade de perda de CO ₂ em embalagens Lucozade Energy	44
Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas Futuras	53
5.1. Conclusões.....	53
5.1.1. Permeabilidade ao Oxigénio	53
5.1.2. Permeabilidade ao Dióxido de Carbono.....	53
5.2. Perspectivas Futuras	54
5.2.1. Permeabilidade ao Oxigénio	54
5.2.2. Permeabilidade ao Dióxido de Carbono.....	55
Referências.....	57
Anexos.....	61
Anexo 1 – Procedimento das carbonatações.....	61
Anexo 2 – Permeabilidade ao Oxigénio	63
Anexo 3 – Permeabilidade ao Dióxido de Carbono.....	63

Índice de Figuras

Figura 1 - Entrada principal da sede da empresa Logoplaste, em Cascais [2].	1
Figura 2 - Conceito de "competências concentradas num só espaço", desenvolvido no <i>Logoplaste Innovation Lab</i> [1].	2
Figura 3 - Método de obtenção de PET, pela via PTA [adaptado de 5].	3
Figura 4 - Método de obtenção de PET, pela via DMT [adaptado de 7].	4
Figura 5 - Apresentação de algumas aplicações de PET na indústria alimentar, implementadas na empresa Logoplaste [1].	4
Figura 6 - Representação do equipamento de injeção, evidenciando três distintas etapas do processo, como a Plasticização, a Injeção e a Ejeção [adaptado de 16].	7
Figura 7 - Representação esquemática do sistema de co-injeção da Kortec, utilizado pela empresa Logoplaste [adaptado de 17].	8
Figura 8 - Representação esquemática do bico de co-injeção do sistema da Kortec [17].	9
Figura 9 - Representação esquemática de preenchimento das cavidades no sistema de co-injeção da Kortec [adaptado de 17].	9
Figura 10 - Representação do princípio de funcionamento da moldação por sopro [adaptado de 18].	10
Figura 11 - Representação dos diferentes estiramentos no sopro das embalagens e respectivas implicações estruturais [19].	11
Figura 12 - Processo de permeabilidade a decorrer num filme plástico [19].	12
Figura 13 - Princípio de funcionamento de uma barreira passiva [adaptado de 24].	14
Figura 14 - Princípio de funcionamento das barreiras activas - <i>Oxygen Scavengers</i> [adaptado de 24].	15
Figura 15 - Reacção de condensação para a formação de Nylon-MXD6 [adaptado de 30].	16
Figura 16 - Representação da estrutura molecular do EVOH [31].	17
Figura 17 - Equipamento de medição de CO ₂ , Lab.co, da marca ACM, utilizado pelo Logoplaste Innovation Lab [35].	19
Figura 18 - Equipamento de medição de O ₂ , OXY-4 trace v3 da marca PreSens.	19
Figura 19 - Representação da montagem do sistema OXY-4 trace v3, de modo a efectuar-se a medição de O ₂ [adaptado de 37].	20
Figura 20 - Representação das tampas metálicas utilizadas para fechar as embalagens, para a medição de ingresso de oxigénio. No lado direito encontra-se representado o <i>dot</i> incorporado no vidro que está colado na tampa.	21
Figura 21 - Esquema de montagem do equipamento de medição de oxigénio, com a caixa de luvas e computador associados.	22
Figura 22 - a) Janela de iniciação; b) Carregamento dos diversos canais do equipamento [37].	22
Figura 23 - Representação do separador <i>Logging</i> do <i>software</i> OXY- 4 Channel Trace Oxygen Meter da marca PreSens, onde se cria o ficheiro de modo a guardar os valores medidos pelo equipamento [37].	23
Figura 24 - Representação do separador de medição - <i>Measurement</i> - do <i>software</i> OXY- 4 Channel Trace Oxygen Meter da marca PreSens [adaptado de 37].	23
Figura 25 - Equipamento de medição de CO ₂ , Lab.co, da marca ACM.	24
Figura 26 - Representação do visor do equipamento, do início da medição ao final da mesma.	24
Figura 27 - a) Conjunto de amostras de Pedras 330ml; b) Representação de um dos manómetros incorporados nas embalagens.	25
Figura 28 - Representação das embalagens com diferentes capacidades: 1000ml, 500ml e 380ml, respectivamente.	25
Figura 29 - Representação dos valores de oxigénio presente em todas as embalagens Heinz TDTK 250 em estudo ao longo do tempo, medidos pelo equipamento OXY-4 trace e apresentação das respectivas equações das rectas.	28

Figura 30 - Representação dos valores de oxigénio presente em todas as embalagens Heinz TDTK 570 30,4g em estudo ao longo do tempo, medidos pelo equipamento OXY-4 trace e apresentação das respectivas equações das rectas.....	29
Figura 31 - Representação dos valores de oxigénio presente em todas as embalagens Heinz TDTK 570 32,4g em estudo ao longo do tempo, medidos pelo equipamento OXY-4 trace e apresentação das respectivas equações das rectas.....	30
Figura 32 - Representação dos valores de oxigénio presente em todas as embalagens Junior 200ml em estudo ao longo do tempo, medidos pelo equipamento OXY-4 trace e apresentação das respectivas equações das rectas.	32
Figura 33 - Representação dos valores de oxigénio presente em todas as embalagens Luso Fresh 250 MXD6 em estudo ao longo do tempo, medidos pelo equipamento OXY-4 trace e apresentação das respectivas equações das rectas.....	33
Figura 34 - Representação dos valores medidos pelo manómetro e pelo equipamento Lab.co para as amostras 1 e 2, das embalagens Blue carbonatadas com 2bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas	36
Figura 35 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Blue carbonatadas com 2 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	36
Figura 36 - Representação dos valores medidos pelo manómetro e pelo equipamento Lab.co para as amostras 1 e 2, das embalagens Blue carbonatadas com 3bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	37
Figura 37 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Blue carbonatadas com 3 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	38
Figura 38 - Representação dos valores medidos pelo manómetro e pelo equipamento Lab.co para as amostras 1 e 2, das embalagens Blue carbonatadas com 5bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	38
Figura 39 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Blue carbonatadas com 5 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	39
Figura 40 - Representação dos valores medidos pelo manómetro e pelo equipamento Lab.co para as amostras 1 e 2, das embalagens Pedras carbonatadas com 3bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	39
Figura 41 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Pedras carbonatadas com 3 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	40
Figura 42 - Representação das diferentes camadas de uma embalagem de Pedras com protecção barreira (multicamada PET + nylon-MXD6).	43
Figura 43 - Representação da perda de CO ₂ no final das 6 semanas, para cada embalagem de Blue em estudo (2, 3 e 5 bar de pressão).....	44
Figura 44 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 380ml carbonatadas com 3 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	45
Figura 45 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 380ml carbonatadas com 4 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	45

Figura 46 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 380ml carbonatadas com 5 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	46
Figura 47 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 500ml carbonatadas com 3 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	46
Figura 48 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 500ml carbonatadas com 4 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	47
Figura 49 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 500ml carbonatadas com 5 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	47
Figura 50 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 1000ml carbonatadas com 3 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	48
Figura 51 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 1000ml carbonatadas com 4 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	48
Figura 52 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 1000ml carbonatadas com 5 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.	49
Figura 53 - Apresentação dos valores de perda de CO ₂ no final das 6 semanas, para cada embalagem de Lucozade 380ml em estudo (3, 4 e 5 bar de pressão).....	50
Figura 54 - Apresentação dos valores de perda de CO ₂ no final das 6 semanas, para cada embalagem de Lucozade 500ml em estudo (3, 4 e 5 bar de pressão).....	51
Figura 55 - Apresentação dos valores de perda de CO ₂ no final das 6 semanas, para cada embalagem de Lucozade 1000ml em estudo (3, 4 e 5 bar de pressão).....	51

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Apresentação dos diferentes parâmetros presentes na equação de cálculo do OTR.	27
Tabela 2 - Cálculo dos valores de velocidade de transmissão de oxigénio (OTR) para todas as amostras Heinz TDTK 250, em estudo.	28
Tabela 3 - Resumo dos valores de OTR calculados para as diferentes embalagens de Heinz TDTK 250.....	28
Tabela 4 - Apresentação dos valores de BIF das amostras de Heinz TDTK 250.	29
Tabela 5 - Resumo dos valores de OTR calculados para as diferentes embalagens de Heinz TDTK 570 30,4g.....	30
Tabela 6 - Apresentação dos valores de BIF das amostras de Heinz TDTK 570 30,4g.	30
Tabela 7 - Resumo dos valores de OTR calculados para as diferentes embalagens de Heinz TDTK 570 32,4g.....	31
Tabela 8 - Apresentação dos valores de BIF das amostras de Heinz TDTK 570 32,4g.	31
Tabela 9 - Resumo dos valores de OTR calculados para as diferentes embalagens Junior 200.	32
Tabela 10 - Apresentação dos valores de BIF das amostras Junior 200.....	32

Tabela 11 - Cálculo dos valores de velocidade de transmissão de oxigénio (OTR) para todas as amostras Luso Fresh 250 MXD6, em estudo.....	33
Tabela 12 - Resumo de todos os valores calculados de velocidade de transmissão de oxigénio (OTR) para cada referência em estudo.	34
Tabela 13 - Representação dos valores do Factor K, factor de diferença entre os valores medidos pelo manómetro e pelo equipamento Lab.co.....	40
Tabela 14 - Média dos valores de Creep calculados para todas as amostras de todas as referências, no dia 1.....	41
Tabela 15 - Resumo dos valores de velocidade de perda de CO ₂ para todas as referências.....	41
Tabela 16 - Resumo dos valores de Perda de CO ₂ em percentagem e em pressão para todas as referências, considerando apenas as amostras sem manómetro incorporado.	43
Tabela 17 - Resumo dos resultados de velocidade de perda de CO ₂ e respectiva perda das amostras 3 e 4 de todos os conjuntos em estudo, tanto em percentagem como em unidades de pressão, em 6 semanas de ensaios.	43
Tabela 18 - Média dos valores de <i>creep</i> calculados para todas as amostras Lucozade com diferentes capacidades e carbonatações, nas primeiras 24 horas.	49
Tabela 19 - Resumo dos valores de velocidade de perda de CO ₂ para todas as amostras a analisar neste estudo.	50
Tabela 20 - Resumo dos valores de Perda de CO ₂ em percentagem e em pressão para todas as amostras com diferentes capacidades e carbonatações.	50
Tabela 21 - Resumo dos cálculos a efectuar de modo determinar as quantidades de H ₂ SO ₄ e de NaHCO ₃ para obter soluções com diferentes pressões.....	61
Tabela 22 - Resumo dos cálculos a efectuar de modo determinar as quantidades de C ₆ H ₈ O ₇ e de NaHCO ₃ para obter soluções com diferentes pressões.....	62
Tabela 23 - Apresentação das amostras a analisar no estudo de permeabilidade ao oxigénio.	63
Tabela 24 - Amostras utilizadas na validação do equipamento Lab.co.	63
Tabela 25 - Quantidades de H ₂ SO ₄ e de NaHCO ₃ , de modo a se preparar as amostras de Pedras com 3 bar de pressão.	63
Tabela 26 - Quantidades de H ₂ SO ₄ e de NaHCO ₃ , de modo a se preparar as amostras de Blue para 2, 3 e 5 bar de pressão, respectivamente.	64
Tabela 27 - Significado da notação utilizada para identificar cada uma das amostras.	64
Tabela 28 - Amostras utilizadas no estudo da influência de sobrecarbonatação na velocidade de perda de CO ₂	64
Tabela 29 - Quantidades de C ₆ H ₈ O ₇ e de NaHCO ₃ , de modo a se preparar as amostras de Lucozade Energy 380ml para 3, 4 e 5 bar de pressão, respectivamente.....	64
Tabela 30 - Quantidades de C ₆ H ₈ O ₇ e de NaHCO ₃ , de modo a se preparar as amostras de Lucozade Energy para 3, 4 e 5 bar de pressão, respectivamente.....	65
Tabela 31 - Quantidades de C ₆ H ₈ O ₇ e de NaHCO ₃ , de modo a se preparar as amostras de Lucozade Energy para 3, 4 e 5 bar de pressão, respectivamente.....	65

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Logoplaste

A Logoplaste é um grupo industrial que produz embalagens rígidas de plástico para algumas das empresas mais reputadas no mundo, nos sectores de bebidas e alimentação, higiene pessoal e da casa, óleos e lubrificantes [1].

Fundada em 1976, é a empresa pioneira no desenvolvimento na Europa, e no resto do mundo, da produção dentro de cada empresa, fornecendo embalagens de plástico assiduamente em unidades integradas nas fábricas do cliente [1].

Actualmente, a Logoplaste gere mais de 60 fábricas e mais de 350 máquinas, em 18 países. As últimas tecnologias em moldação por injeção, estiragem-sopro e extrusão-sopro são utilizadas na produção de embalagens para um vasto leque de segmentos de mercado [1].

Alinhando a sua actividade e capacidade industrial às competências desenvolvidas na área de *design* e engenharia de embalagem, sob a marca *Logoplaste Innovation Lab*, o objectivo da empresa é ser a escolha natural no fornecimento de soluções para embalagens rígidas de plástico [1].



Figura 1 - Entrada principal da sede da empresa Logoplaste, em Cascais [2].

1.1.1. Logoplaste Innovation Lab

A *Logoplaste Innovation Lab* é uma unidade de negócio independente, activa na investigação e desenvolvimento de soluções de embalagens plásticas de alto desempenho. Oferece uma solução de desenvolvimento de embalagem integrada e completa, abrangendo desde a pesquisa inicial de marketing e *design*, e consequente definição de estratégia, até à engenharia, produção e implementação [1].

É nesta unidade que se encontram muitas competências concentradas num só espaço, incluindo a área das matérias-primas, onde são seguidos procedimentos internos rigorosos para autorizar a utilização de uma determinada matéria-prima nas embalagens que produzem. Os testes de migração de substâncias nas embalagens plásticas são sempre efectuados, como acontece nesta dissertação, que focará o estudo e avaliação de materiais barreira na produção de embalagens rígidas para a indústria alimentar [1].



Figura 2 - Conceito de "competências concentradas num só espaço", desenvolvido no *Logoplaste Innovation Lab* [1].

1.2. Constituição e objectivos do estágio

O mercado de embalagens rígidas é cada vez mais exigente, não só em termos de apresentação de embalagens mais apetecíveis ao consumidor final, como também em termos de protecção do produto final.

A empresa Logoplaste viu-se confrontada com a necessidade de desenvolver soluções de embalagens com um grau de exigência maior, especificamente para aqueles produtos comumente chamados por *"Sensitive Beverages and Products"* tais como sumos concentrados, bebidas energéticas, molhos, etc.

A vida útil destes produtos encontra-se limitada na maioria das vezes pela permeabilidade da embalagem utilizada, especificamente pela permeabilidade ao oxigénio e/ou ao dióxido de carbono. No âmbito dessa problemática, a empresa decidiu explorar o tema *"Avaliação de materiais barreira na produção de embalagens rígidas para a indústria alimentar"*. Neste projecto efectuou-se o estudo e avaliação de diferentes incorporações de materiais barreira em garrafas de plástico com diferentes características.

No decorrer do estágio pretendeu-se desenvolver as seguintes actividades:

- Integração na empresa;
- Familiarização de conceitos como:
 - A embalagem - Considerações gerais sobre projecto, tecnologias e matérias-primas utilizadas;
 - Propriedades barreira exigidas nos materiais sensíveis ao oxigénio (O_2) e/ou à perda de dióxido de carbono (CO_2) e respectivo estudo dos materiais que conferem essas propriedades;
 - Métodos e equipamentos para avaliação da barreira na embalagem;
 - Equipamento de determinação de permeabilidade ao O_2 e de carbonatação;
 - Geometrias de embalagem - diferentes rácios de estiramentos utilizados na produção de embalagens.
- Validação do equipamento de medição de CO_2 , Lab.co da marca ACM;

- Realização dos ensaios requeridos para a avaliação de materiais barreira na produção de embalagens rígidas para a indústria alimentar e respectiva análise e interpretação de resultados.

Este projecto inseriu-se no âmbito de um estágio curricular, conducente ao grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

1.3. O Polietileno Tereftalato – PET

O PET, embora tenha sido desenvolvido em 1941 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson, apenas no princípio dos anos 70, começou a ser utilizado em técnicas de sopro, despertando um elevado interesse para aplicação em garrafas leves, resistentes e inquebráveis [3,4].

O PET - Polietileno Tereftalato - pertence à família dos poliésteres e é um termoplástico linear, que quando aquecido entra numa fase plástica na qual pode ser moldado, embora se continuar a aquecer, funda. No arrefecimento, o material passa novamente para uma fase plástica antes de endurecer novamente – processo reversível.

Em geral, os poliésteres são produzidos através de reacções entre ácidos e álcoois, na presença de um catalisador metálico. O passo fundamental da polimerização é a reacção de condensação, onde os reagentes se ligam libertando moléculas de água, seguido da segunda reacção de polimerização, esta em fase sólida [5].

1.3.1. Métodos de obtenção do PET

Este composto é obtido industrialmente através de dois métodos. O primeiro, e o mais utilizado, consiste numa reacção directa entre o ácido tereftálico (TPA) e o etilenoglicol (EG), conforme apresentado na Figura 3 – método via TPA; o segundo método de obtenção do PET consiste numa reacção de policondensação entre o dimetiltereftalato (DMT) e o etilenoglicol (EG), como mostra a Figura 4 – método via DMT [6].

Na sua forma mais pura, este polímero é amorfo e vítreo, embora, com a adição de certos aditivos, se torne cristalino.

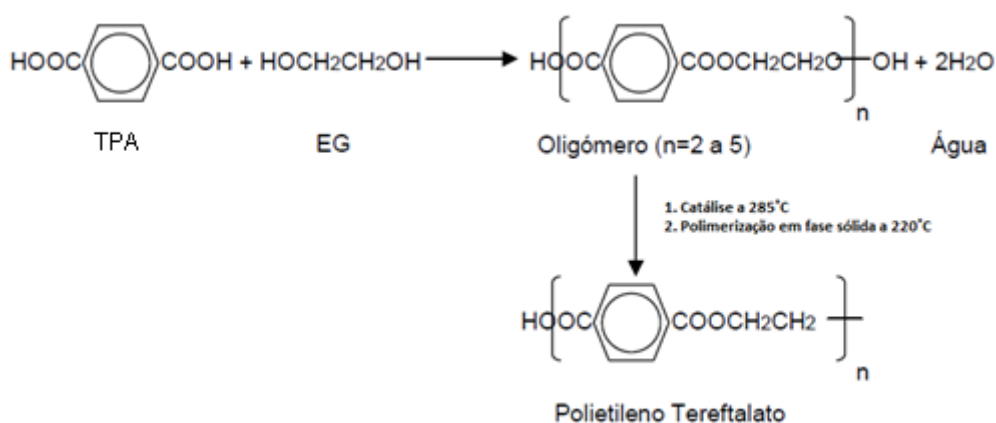


Figura 3 - Método de obtenção de PET, pela via TPA [adaptado de 5].

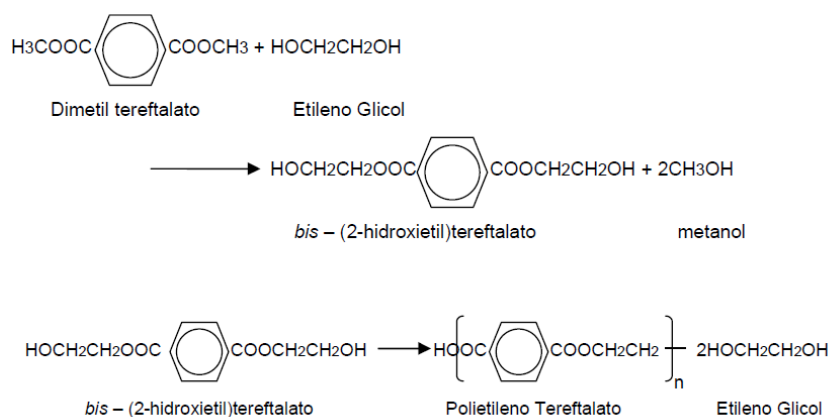


Figura 4 - Método de obtenção de PET, pela via DMT [adaptado de 7].

1.3.2. Embalagens Plásticas em PET

As aplicações do PET são diversas e prendem-se, essencialmente, com as suas propriedades intrínsecas, não necessitando de aditivos antioxidantes, plastificantes, estabilizadores de UV ou de calor, mas é possível a incorporação de colorantes – ou *Masterbatch* - em pequenas concentrações e de alguns catalisadores, em alguns *grades* de PET [5]. Na Figura 5 estão descritas algumas das aplicações do PET na indústria alimentar, um ramo em desenvolvimento deste tipo de material.



Figura 5 - Apresentação de algumas aplicações de PET na indústria alimentar, implementadas na empresa Logoplaste [1].

O PET tem sido bastante utilizado para produtos alimentares, principalmente em garrafas para bebidas, devido à sua transparência, somando-se o facto de ter boas capacidades de barreira tanto ao dióxido de carbono como ao oxigénio. Este material possibilita, igualmente, uma razão entre resistência/peso bastante satisfatória, permitindo embalagens muito leves, com capacidades elevadas e inquebráveis [5].

No âmbito desta dissertação, as garrafas de PET serão tema de discussão. Na empresa Logoplaste, estas garrafas são produzidas através de um processo de injeção, onde são feitas as pré-formas que posteriormente são finalizadas através de um processo de sopro. Estes temas serão abordados mais profundamente no decorrer da dissertação.

A utilização de PET em embalagens alimentares da indústria, como garrafas, deve-se a este ter vantagens como [10]:

- Excelente estabilidade dimensional;
- Fácil conformação, versatilidade de *design* e cores;
- Fácil processamento, levando a alta produtividade, rendimento e custos competitivos;
- Alta resistência ao impacto, segurança na manipulação, logo mais fácil transporte;
- Alta resistência à pressão interna;
- Obtenção de pesos reduzidos, levando a uma redução do preço do transporte;
- Totalmente reciclável (100%).

Utilizando processamentos como a co-injecção, co-extrusão, laminagem ou o *coating* – revestimento –, o PET pode combinar-se com outros plásticos de modo a alargar as suas aplicações, alcançando uma protecção adicional – protecção barreira – como por exemplo, contra o oxigénio, prevenindo a rancificação, os maus odores e sabores.

Nesta dissertação, também serão estudadas embalagens de MOPET ou o chamado r-PET, que é material PET reciclado. Este material apresenta as mesmas características que o PET, embora seja um pouco mais permeável aos gases em estudo.

Bebidas carbonatadas em embalagens de plástico

O consumo de bebidas carbonatadas - as chamadas bebidas com gás - têm um elevado consumo na nossa sociedade. Inicialmente, estas apareceram acondicionadas em embalagens de vidro e metálicas (latas), mas com o passar do tempo, começaram a ser acondicionadas em embalagens de plástico - PET.

A crescente aceitação das bebidas gaseificadas deve-se ao uso do CO₂, que além da efervescência e do efeito refrescante, transmite à bebida um paladar inconfundível. A introdução deste gás é efectuada através do fenómeno de carbonatação.

O nível de carbonatação varia de produto para produto e para cada um deles existe uma efervescência óptima, que depende do aroma, sabor e das características das diferentes bebidas. Em geral, os refrigerantes de fruta são carbonatados a um nível baixo, as bebidas como a coca-cola e bebidas alcoólicas a nível médio e as bebidas como as águas tónicas a um nível alto.

É fundamental que após a concepção da bebida, o nível de CO₂ presente na mesma seja mantido, de modo a não diminuir a aceitação por parte do consumidor. Assim, a perda de CO₂ nas bebidas é um factor muito importante a considerar no controlo de qualidade do produto, controlo esse que envolve não só a fase de produção como também as características das embalagens utilizadas no seu acondicionamento. Nesta dissertação, um dos temas a abordar é o estudo da permeabilidade de embalagens plásticas ao CO₂, calculando a velocidade de perda desse mesmo gás, através das paredes das embalagens.

1.4. Processamento de Termoplásticos

O processamento de termoplásticos passa normalmente por etapas que envolvem o aquecimento do material e em seguida a sua conformação mecânica. Para isso, podem ser utilizados vários métodos de produção de peças plásticas como é o caso da extrusão, injecção, injecção-sopro, etc [11].

Neste projecto, apenas serão discutidos os processos de injeção e de co-injeção (injeção de dois ou mais componentes), pois é através deles que se formam as pré-formas de PET, que, posteriormente são sopradas – moldação por sopro - de modo a gerar as garrafas de plástico, objecto de estudo.

1.4.1. Moldação por Injeção

A moldação por injeção pode ser definida como o processo a partir do qual um material plástico, originalmente no estado sólido – em geral sob a forma de grãos -, é carregado numa máquina onde, sequencialmente, é aquecido a fim de amolecer (ou plasticizar) e forçado, sob pressão, a entrar para um molde. No molde, o material fundido preenche a impressão respectiva e arrefece recuperando a rigidez. O artigo moldado – a que chamamos de pré-forma – é ejectado do molde por meio de pinos ejectores, ou outros equipamentos auxiliares [12].

A moldação por injeção é um dos métodos de processamento mais importantes, utilizado para dar forma aos materiais termoplásticos, pois é fácil de automatizar e reveste-se de grande importância económica [13,14,15].

Para muitos termoplásticos, é fundamental ter em conta dois importantes aspectos: a plasticização e o preenchimento do molde, isto porque alguns polímeros desta classe apresentam tendência de degradação quando expostos a temperaturas de fusão por tempos relativamente longos e também devido à viscosidade do material fundido [14,16].

1.4.1.1. Equipamento de Injeção

A constituição típica de uma máquina de injeção pode ser baseada em quatro unidades, embora em alguma literatura indiquem que se baseia apenas em duas.

Unidade de potência: fornece a energia aos diversos componentes do equipamento; geralmente é um sistema de pressão óleo-hidráulico, cuja respectiva bomba é accionada por um motor eléctrico [12].

Unidade de injeção: promove o transporte, aquecimento, plasticização e homogeneização do material, desde a introdução da matéria-prima na tremonha até ao bico de injeção [12].

Unidade de fecho: permite a fixação e a movimentação do molde, que na fase de injeção e de pressurização se deve manter fechado [12].

Unidade de comando: operações e dispositivos necessários a assegurar a monitorização e controlo das diversas variáveis do processo estão centralizadas nesta unidade, que também permite a interface com o operador [12].

Através da Figura 6, pode observar-se o equipamento de injeção, onde apenas estão representadas as unidades de injeção e de fecho, pois são aquelas que têm maior importância no processo.

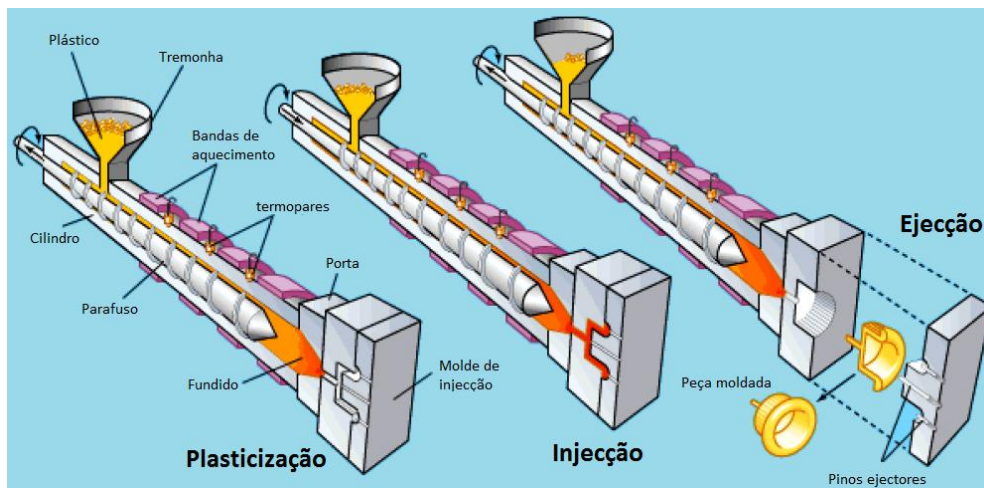


Figura 6 - Representação do equipamento de injeção, evidenciando três distintas etapas do processo, como a Plasticização, a Injecção e a Ejeção [adaptado de 16].

Na etapa de plasticização a matéria-prima – nomeadamente o plástico – é introduzida na tremonha e as bandas de aquecimento vão fornecer calor ao cilindro até que ele atinja uma temperatura elevada e aí, o parafuso inicia o seu movimento de rotação. O motor em funcionamento vai empurrar a matéria-prima ao longo da secção do cilindro, que devido às bandas de aquecimento, vai fundir o material.

Na etapa de injecção o material já fundido é pressionado a entrar no molde onde arrefece, gerando a chamada pré-forma.

Dentro do molde, a peça vai arrefecer e apenas quando estiver pronta a sair do molde sem qualquer distorção, o molde vai abrir e a chamada peça vai ser ejectada com a ajuda de pinos ejectores. Esta etapa é chamada de ejeção.

Um dos parâmetros importantes de definir é o ciclo de injecção que é dado pelo conjunto de operações que se efectuam no equipamento de injecção entre a produção de dois conjuntos de peças consecutivos. Este é constituído por várias etapas, sendo elas o fecho do molde, a injecção, a pressurização, a plasticização e arrefecimento, a abertura do molde e ejeção e, por último, o tempo morto [11,12].

1.4.2. Moldação por Co-injecção

A co-injecção ou injecção *multilayer*/multicamada é caracterizada pela injecção de dois ou mais termoplásticos/componentes, em simultâneo, em diferentes bicos injectores. Este processo surgiu com a finalidade de se produzir embalagens com propriedades diferenciadas – nomeadamente através de multicamadas, dando origem a propriedades barreira -, melhorando as propriedades físicas, químicas e mecânicas das mesmas [15].

O processo de co-injecção é em tudo semelhante ao processo de injecção, diferindo apenas no facto de na co-injecção existirem 2 ou mais bicos injectores. O número de bicos injectores vai depender do número de camadas que se pretende que o material tenha.

Na empresa Logoplaste, o sistema de co-injecção utilizado para produzir garrafas com multicamadas é o sistema de co-injecção patenteado pela Kortec. Assim sendo, apenas este sistema será descrito no decorrer desta dissertação.

1.4.2.1. Sistema de co-injecção da Kortec

O sistema de co-injecção patenteado pela Kortec é composto por vários componentes incluindo uma máquina de multi-material, um sistema incorporado de entrega de fundido com uma tecnologia de bico de co-injecção, um sistema de controlo de temperatura e outros componentes auxiliares. O resultado é uma multi-camada que confere propriedades barreira à embalagem [17].

O "cérebro" do sistema é um programa personalizado HMI – *Human Machine Interface*, em português Interface Homem-Máquina –, presente em cada equipamento. Cada sistema utiliza o controlo de ciclo fechado completo que permite que o processo de co-injecção possa ser definido e ajustado num único local, de forma simples e rápida. O "coração" do equipamento é o sistema de entrega de fundido de co-injecção. Cada sistema de entrega de fundido incorpora dois sistemas injectores separados, um para o material de pele – *skin* – e um para o núcleo – *core*. Porque cada injector é um componente individual, os diâmetros de fluxo de canal e a temperatura de funcionamento necessária podem ser optimizados para cada aplicação específica. E porque cada injector é também considerado um "ramo" balanceado, o fluxo é dirigido para cada uma das cavidades. Aqui, as duas correntes de fluxo encontram-se em cada bico de co-injecção, combinando-se num fluxo de 3 camadas, através de cada porta [17].

O sistema de co-injecção da Kortec está representado na Figura 7.

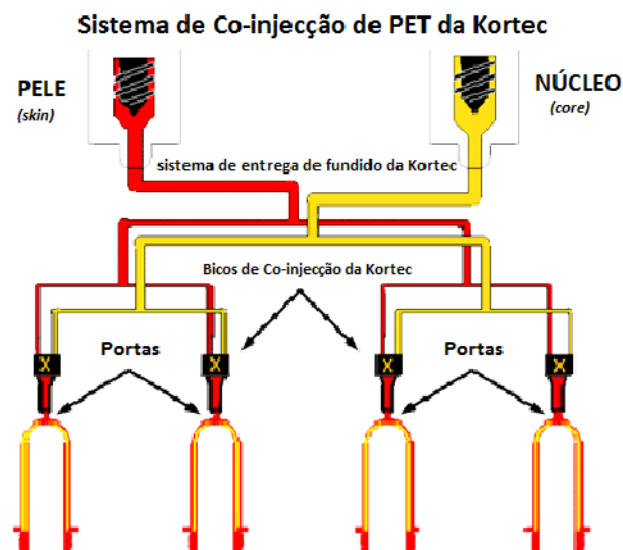


Figura 7 - Representação esquemática do sistema de co-injecção da Kortec, utilizado pela empresa Logoplaste [adaptado de 17].

A Kortec utiliza um bico de co-injecção concebido e patenteado por eles, que permite que as duas resinas possam ser combinadas de uma maneira controlada, de modo a criar uma única parede com 3 camadas distintas – *3-layer*. O bico de co-injecção é apresentado na Figura 8, onde distingue a *skin* (a vermelho) como camada exterior que “ensanduicha” o *core* (a amarelo). A tecnologia da Kortec permite um controlo completo das peças moldadas, nomeadamente da espessura adequada das camadas e da sua distribuição, determinados pelos requisitos de cada aplicação [17].

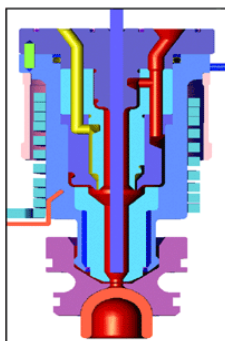


Figura 8 - Representação esquemática do bico de co-injecção do sistema da Kortec [17].

Este processo é simples e rápido, permitindo que a cavidade seja preenchida em exactamente o mesmo tempo que o processo básico de moldação por injeção. O processo de preenchimento é apresentado na Figura 9.

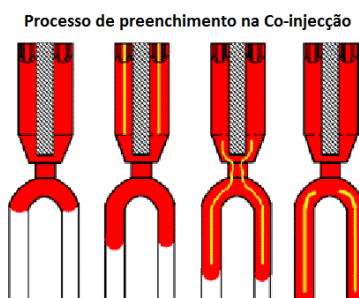


Figura 9 - Representação esquemática de preenchimento das cavidades no sistema de co-injecção da Kortec [adaptado de 17].

Utilizando este equipamento e metodologia, obtém-se uma grande vantagem relativamente ao processo de injeção convencional, pois através da co-injecção é possível alcançar uma embalagem com múltiplas camadas num só passo [17].

1.4.3. Moldação por sopro

Como foi anteriormente referido, na moldação por injeção, uma quantidade definida de matéria é injectada num molde, de forma a fabricar a chamada pré-forma. Esta pré-forma, já contendo o gargalo acabado da futura garrafa, irá dar origem, depois de soprada, ao artigo final pretendido.

A tendência actual é para a produção de pré-formas em instalações separadas que posteriormente são vendidas às empresas de acondicionamento que apenas se encarregam de fazer o sopro das mesmas, tendo por isso menores gastos em equipamentos. Também o volume de transporte e armazenamento é muito inferior, o que implica menores custos [13].

1.4.3.1. Processo de sopro

A moldação por sopro é um processo no qual se utiliza pressão de ar para expandir um plástico macio – anteriormente aquecido por um perfil de temperaturas - na cavidade do molde, onde a pré-forma é colocada entre as mandíbulas de um molde que vai fechar, prendendo as extremidades da pré-forma e onde, posteriormente, é injectado ar comprimido que força o plástico contra as paredes do molde [15].

Este é um processo bastante utilizado no fabrico de garrafas, mas é limitado a termoplásticos, como é o caso do PET. É constituído por algumas etapas, estando elas descritas na Figura 10.

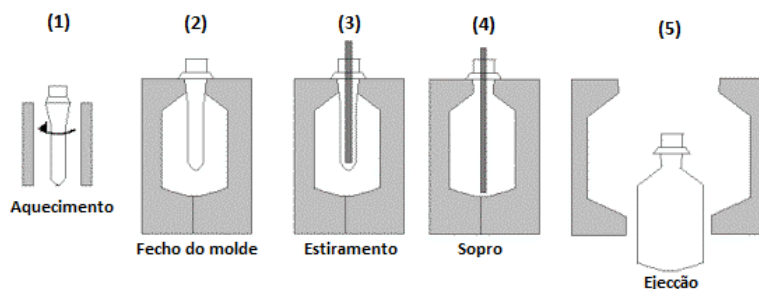


Figura 10 - Representação do princípio de funcionamento da moldação por sopro [adaptado de 18].

- 1) A pré-forma passa por um forno, onde é aquecida através de um perfil de temperaturas;
- 2) A pré-forma é introduzida no molde, que posteriormente vai fechar;
- 3) Depois de posicionada no molde, a pré-forma vai ser estirada pelo pino de estiragem;
- 4) Através de ar comprimido, efectua-se um primeiro sopro de modo a descolar a pré-forma do pino de estiragem e posteriormente, esta vai ser soprada – estiramento axial e radial - conferindo à peça a sua forma final;
- 5) A peça é arrefecida mantendo-se sob pressão do ar, o molde é aberto e a peça é removida - ejeção.

1.4.3.2. Bi-orientação

As pré-formas podem ser estiradas de modo a obter-se uma bi-orientação molecular, e por conseguinte um melhoramento das propriedades mecânicas do artigo final – dependendo do estiramento, as propriedades podem melhorar ou piorar (resistência à tracção e ao impacto, módulo de Young, etc) [13].

O estiramento é feito pelo pino de estiramento que desce, durante o sopro, permanecendo o gargalo fixo. Deste modo aumenta-se, por acção mecânica, o comprimento da pré-forma, e por conseguinte o alongamento das cadeias, orientando-as numa primeira fase axialmente. Com a pressão de sopro a pré-forma vai também sofrer um estiramento radial, empurrando assim o material para as paredes do molde. Este procedimento pode ser observado através da Figura 11, apresentada de seguida [13,15].

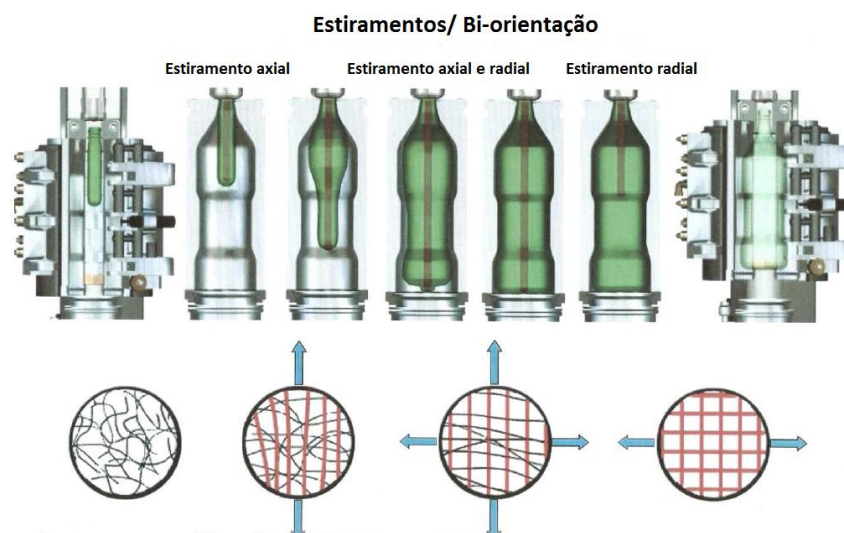


Figura 11 - Representação dos diferentes estiramentos no sopro das embalagens e respectivas implicações estruturais [19].

O comportamento ao estiramento dos termoplásticos usuais, utilizados para a fabricação de corpos bi-orientados, é principalmente determinado pela morfologia inicial da pré-forma e da natureza da sua evolução aquando do bi-estiramento [13].

Durante o estiramento aumenta-se consideravelmente o nível de orientação induzido pela parte amorfa. Deste modo asseguram-se, simultaneamente, as qualidades de transparência, de brilho, de resistência ao choque e de rigidez do produto final [13].

A bi-orientação, é efectuada a 10-30°C acima da temperatura de transição vítrea, e necessita de passar por uma importante diminuição de temperatura (dos 285°C para os 95°C, no caso do PET) [13].

O estiramento influencia uma das propriedades mecânicas fundamentais no estudo de embalagens para bebidas carbonatadas, o *creep* – do português, fluência. Este é definido como uma deformação continuamente activa sobre o material, mesmo para uma tensão constante. É uma característica típica dos plásticos por ocorrer mesmo à temperatura ambiente, embora o fenómeno seja influenciado pela temperatura. Uma vez aplicado um nível de tensão – neste caso através da pressão adquirida pela carbonatação do líquido -, o material responde imediatamente. Existem vários factores que influenciam o *creep*, tal como o volume da embalagem, a carbonatação nela presente e o estiramento da mesma.

1.5. Permeabilidade

A permeabilidade é definida como sendo a propriedade de um material se deixar atravessar por um permeante (gás, líquido, etc). Esta propriedade é foco de estudo no ramo das embalagens alimentares, pois, de modo a manter a qualidade dos produtos acondicionados, é fundamental impedir a circulação (entrada e saída) de gases e vapores das embalagens [20].

O processo de permeação de gases e vapores, através de espaços intermoleculares de filmes plásticos, ocorre devido à presença de um gradiente de concentrações e acontece em quatro etapas, como se observa através da Figura 12.

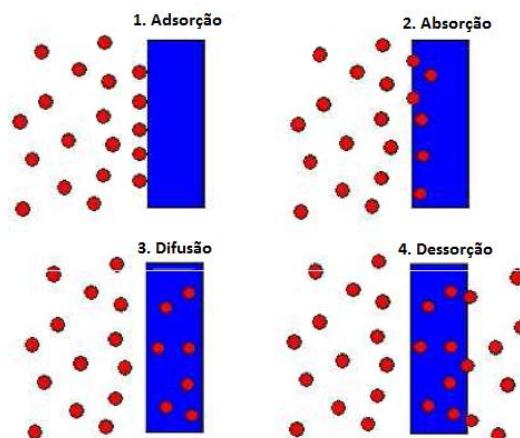


Figura 12 - Processo de permeabilidade a decorrer num filme plástico [19].

1. Adsorção do permeante na interface do polímero;
2. Absorção do permeante no polímero;
3. Difusão do permeante através da matriz polimérica;
4. Dessorção do permeante na face do polímero com menor densidade de moléculas de permeante.

Deste modo, a permeabilidade (P), ou coeficiente de permeabilidade, depende da solubilidade (S) – quantidade de moléculas absorvidas, por volume, no material, que é determinada pelas forças de Van der Waals entre o permeante e as moléculas do polímero – e do coeficiente de difusão (D) – velocidade a que as moléculas do permeante atravessam o material. Essa dependência é traduzida através da seguinte expressão [20]:

$$P = D \times S$$

Assim, sendo, a permeabilidade depende de factores como:

- Tipo de permeante – estrutura molecular - (O_2 , CO_2 , vapor de água,...);
- Tipo de polímero – estrutura molecular;
- Pressão parcial;
- Temperatura;
- Espessura e área superficial do polímero;
- Tempo.

1.5.1. Permeabilidade em embalagens plásticas

Tanto os metais como os vidros têm sido ultrapassados pelos plásticos no ramo da indústria da embalagem, mas embora os plásticos estejam a levar a esta tendência, uma das principais propriedades dos vidros e dos metais, relativamente a estes, é o facto de terem uma barreira absoluta ao O_2 e ao CO_2 [22].

Intuitivamente, considera-se que os polímeros – tal como outros tipos de materiais - são materiais compactos, mas não o são na realidade, pois a nível microscópico, têm estruturas abertas, com cavidades. Assim, as moléculas de gás podem ser absorvidas através das cavidades presentes na superfície das paredes da embalagem [22].

Resumidamente, o PET é um material quase ideal para a utilização em embalagens de contacto alimentar, mas é permeável aos gases e tem um carácter higroscópico. As soluções providenciadas para esses factores passam pela adição de materiais barreira que dificultam a entrada de O₂ e impedem a saída de CO₂ da embalagem [22].

1.5.2. Efeitos da permeabilidade nas embalagens

Os compostos que migram do interior para o exterior da embalagem, e vice-versa, vão modificar a composição dos produtos, resultando em factores como a degradação do sabor, a alteração de odores e cores, a geração de sub-produtos através de reacções químicas, alterações de características como o volume, pressão presente na embalagem, entre outros.

A migração de CO₂ presente nas bebidas carbonatadas para o exterior da embalagem, vai induzir a uma perda de gás, deixando a bebida sem interesse comercial; e a migração de O₂ para o interior das embalagens vai gerar uma oxidação do produto acondicionado, podendo alterar as suas propriedades físicas e organolépticas.

No âmbito desta dissertação de Mestrado, apenas os efeitos do CO₂ e do O₂ serão discutidos.

1.6. Propriedades Barreira

Barreira é definida como a capacidade que uma embalagem tem de resistir à adsorção ou libertação de gases, resistindo à permeabilidade e à passagem de luz.

Os factores que afectam as propriedades barreira dos polímeros são [23,24]:

- Afinidade com o permeante;
- Cristalinidade, e consequente orientação – quanto mais cristalino for o polímero, mais orientado será, logo melhores propriedades físicas, e assim, melhores propriedades barreira;
- Rigidez da cadeia;
- Sensibilidade à humidade;
- Alta temperatura de transição vítrea (Tg).

O oxigénio oxida as gorduras, decompõe as vitaminas, desnatura as proteínas e afecta o sabor, o odor e a cor dos alimentos, logo é bastante importante impedir a presença deste composto nas embalagens que contêm alimentos e bebidas, de modo a proteger as propriedades dos mesmos [25].

Não apenas a barreira ao O₂ é fundamental, também a barreira ao CO₂ é importante, principalmente nas bebidas carbonatadas, pois são nestas em que o CO₂ deve permanecer e não se libertar através das embalagens, de modo a preservar a qualidade da bebida [25].

1.6.1. Shelf life – Tempo de Vida Útil

Intuitivamente, percebe-se que um dos factores mais importantes de um produto acondicionado, relacionado com a sua qualidade, é o seu tempo de vida útil – do inglês *shelf life*. Este define-se como sendo um parâmetro de qualidade, o qual determina a vida útil do produto (na prateleira) e deve ser mensurável e com um valor específico.

Existe uma grande diferença entre o *shelf life* comercial e o real, pois estes não têm que ser necessariamente iguais. O comercial é o tempo de duração do produto enquanto este ainda se

encontra consumível sem qualquer risco para o consumidor; é legal e usualmente indicado nas embalagens como “Consumir até XXX”. O *shelf life* real do produto é o período no qual o produto respeita as especificações de qualidade do produtor para diversos parâmetros, como a quantidade de CO₂, de vitaminas, de oxigénio, a não modificação de cor, entre outros [24].

Os parâmetros que influenciam o *shelf life* do produto acondicionado são:

- Material da embalagem e as suas propriedades barreira;
- Peso e tamanho da embalagem;
- Características do produto;
- Resistência à fluência (creep);
- Características da parede da embalagem e da tampa utilizada;
- Condições de enchimento e de condicionamento;
- Canal de distribuição.

Deste modo, com o objectivo de optimizar o *shelf life* dos produtos, foi necessário melhorar as propriedades barreira dos materiais utilizados nas embalagens, que podem ser classificados como barreiras activas e/ou barreiras passivas.

De referir que em alguns casos, como por exemplo nas embalagens para cerveja e para *ketchup*, é necessário considerar a utilização de ambas as barreiras, activa e passiva, para garantir a vida-útil do produto.

1.6.2. Barreiras Passivas

A barreira passiva vai diminuir a permeabilidade de gases em toda a parede lateral do recipiente, devido à sua estrutura molecular e composição química. Este tipo de barreira funciona para todos os gases e tem um tempo de vida útil ilimitado.

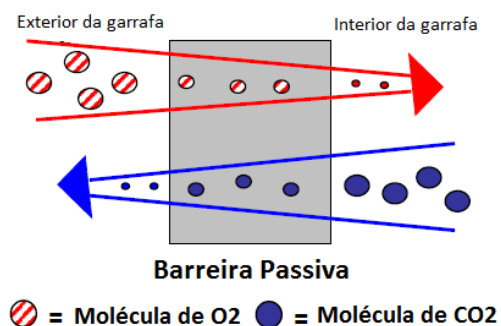


Figura 13 - Princípio de funcionamento de uma barreira passiva [adaptado de 24].

Na Figura 13, as barreiras passivas pela sua própria estrutura dificultam o processo de difusão dos gases através da matriz polimérica, diminuindo a migração das moléculas de gás através do plástico.

Estas barreiras podem ser alcançadas de diferentes modos: através de estruturas monocamadas (*blends*) – misturas poliméricas entre o polímero e o material barreira -, de estruturas multicamada, de revestimentos (*coatings*) ou até mesmo, através de copolímeros. Nesta dissertação, apenas serão estudadas as estruturas monocamada e multicamada.

1.6.3. Barreiras Activas

Uma barreira activa – também denominada de *oxygen scavenger* - reduz ou elimina a transferência de gases através da indução de reacções químicas, ou seja, a barreira vai reagir quimicamente com o oxigénio, tornando-o inactivo. Este tipo de barreiras, ao contrário das passivas, tem um tempo de vida útil limitado, pelo facto de serem consumíveis; devido às várias reacções que efectuem no decorrer da vida útil da barreira, poderem esgotar-se. Actualmente só existem barreiras activas ao O_2 , não tendo sido ainda desenvolvida uma barreira activa para o CO_2 , visto não ter grande vantagem – pretende-se que o CO_2 permaneça dentro da embalagem.

À semelhança das barreiras passivas, a incorporação de barreiras activas nas embalagens pode ser alcançada através de estruturas monocamada e multicamada.

Na Figura 14, encontra-se esquematizado o princípio de funcionamento das barreiras activas.

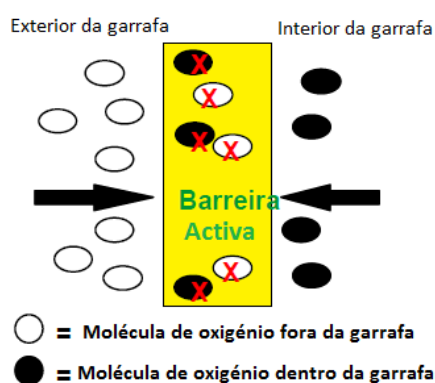


Figura 14 - Princípio de funcionamento das barreiras activas - *Oxygen Scavengers* [adaptado de 24].

1.6.3.1. *Oxygen Scavengers*

A designação de *scavenger* não está cientificamente correcta, pois estes funcionam por consumo de oxigénio através de uma reacção de oxidação clássica. Na reacção é utilizado um plástico oxidável, visto esta ser catalisada por um metal de transição, geralmente o cobalto [26].

Existem dois tipos de *oxygen scavengers*: aqueles que se tornam activos imediatamente depois de serem fabricados e aqueles que apenas se tornam activos quando em contacto com a humidade – ou seja, no enchimento da embalagem. A partir do momento em que são activados, permanecem assim até que o catalisador se esgote, tornando-se insuficiente para sustentar a reacção de oxidação [26].

No entanto, os *scavengers* são altamente eficazes na remoção de oxigénio, especialmente durante a primeira metade do seu ciclo de vida. Estes removem todo o oxigénio presente na embalagem: aquele que se encontra dissolvido no produto acondicionado, o que se encontra nas paredes da embalagem e aquele que está no *head space* (espaço livre de líquido) - proveniente do enchimento ser efectuado em ambiente atmosférico e não em ambiente protegido (gás inerte).

Deste modo, torna-se fundamental perceber, como são implementadas as monocamadas e as multicamadas e através de que materiais. Esse será um ponto a discutir no decorrer da dissertação.

1.7. Materiais Barreira utilizados nesta Dissertação

1.7.1. M&G PoliProtect JB

A resina poliéster *M&G PoliProtect JP* é um polietileno de tereftalato (PET) obtido pelo método TPA com barreira activa - *oxygen scavenger* - e barreira passiva incorporadas nos pellets. A barreira passiva é protegida por uma tecnologia que incorpora essa mesma barreira no interior dos pellets [27].

Esta resina, além da barreira activa e passiva que fornecem protecção ao oxigénio e retenção de dióxido de carbono na embalagem, também confere mais brilho, alta resistência e tenacidade às embalagens. É geralmente utilizada para produtos que necessitem de uma barreira activa média como é o caso dos sumos (de fruta ou concentrados) e de algumas aplicações alimentares como o *ketchup* e molhos para saladas [27].

1.7.2. Nylon – MXD6

O *nylon* é um polímero sintético, e o utilizado neste projecto, foi o *Nylon-MXD6*. Esta é uma resina cristalina, produzida através da reacção de condensação da meta-Xylylenediamine (MXDA) com o ácido adípico, como mostra a Figura 15 [28, 29].

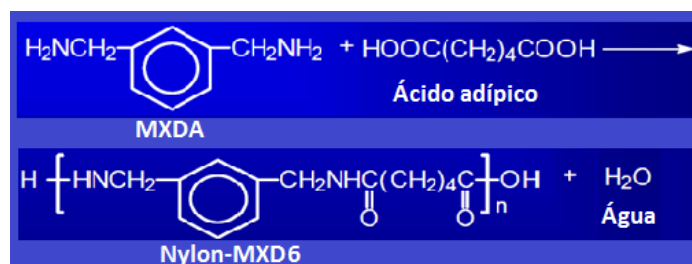


Figura 15 - Reacção de condensação para a formação de Nylon-MXD6 [adaptado de 30].

O *Nylon-MXD6*, comparativamente a *nylons* comuns, apresenta propriedades distintas como:

- Boa resistência à tracção e à flexão;
- Temperatura de transição vítrea elevada;
- Menor absorção de água;
- Maior janela de processamento;
- Excelentes propriedades de barreira aos gases.

Uma das mais importantes propriedades deste tipo de *nylon* é o facto de ter elevadas propriedades de barreira ao O_2 e ao CO_2 (é uma barreira passiva), mesmo mais elevadas que o EVOH – que é bastante utilizado em protecção barreira e será apresentado de seguida [29].

Também, devido à sua elevada estabilidade térmica e ao seu fácil processamento, o *Nylon-MXD6*, pode ser facilmente aplicado em co-injecção em conjunto com outros polímeros como por exemplo, o PET, na produção de recipientes multicamadas para a indústria de embalagens – tal como vai acontecer no decorrer desta dissertação [29].

1.7.3. EVOH

O EVOH – Etileno Vinil Álcool - é um copolímero aleatório e semicristalino que apresenta alta estabilidade térmica, alta resistência química e excelente flexibilidade. A sua estrutura molecular é apresentada na Figura 16.

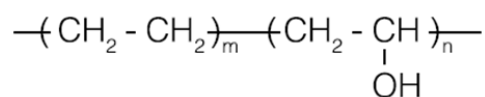


Figura 16 - Representação da estrutura molecular do EVOH [31].

As resinas baseadas em EVOH oferecem altas propriedades de barreira aos gases, superiores a qualquer outro polímero convencional (como por exemplo, o PET). Este material é utilizado como barreira passiva, sendo aplicado, por exemplo, em estruturas multicamadas em conjunto com o PET. A sua utilização impede a entrada do oxigénio na embalagem e retém eficazmente o dióxido de carbono dentro da mesma, como em casos de bebidas carbonatadas.

Esta resina pode ser utilizada em co-injecção de pré-formas com barreira e em moldação de garrafas por estiramento-sopro. Esta oferece uma excelente resistência à delaminação e uma alta barreira ao O₂ e ao CO₂, ideal para garrafas de cerveja, refrigerantes carbonatados e de embalagens de *ketchup*, pois protege a qualidade e o sabor, aumentando o tempo de vida útil do produto [32].

Como principais características do EVOH tem-se que [32]:

- Previne a entrada do oxigénio, garantindo a preservação de compostos sensíveis ao oxigénio e prolongando, deste modo, a vida útil do produto, mesmo em condições não refrigeradas;
- Previne a oxidação logo a descoloração dos produtos engarrafados (ex: tomate, molhos, mostardas, maçãs);
- A sua associação facilita o acto de *squeeze* (comprimir) das embalagens, o que o torna vantajoso para aplicação em embalagens de *ketchup*, por exemplo;
- Oferece uma excelente barreira ao CO₂, prolongando a qualidade e consequentemente a vida útil de bebidas carbonatadas e de embalagens de *ketchup*, por exemplo;
- A sua associação não impede a reciclagem do PET;
- Uma das suas desvantagens é facto de este ser muito sensível à humidade.

Materiais como o PE, PP e o PET, embora tenham propriedades barreira nem sempre têm as suficientes para proteger o conteúdo do produto de modo a preservar o seu tempo de vida útil. A entrada de O₂ na embalagem e a libertação de CO₂ da mesma, vai causar a degradação do produto, deste modo, a introdução de EVOH na embalagem de estrutura multicamada, como barreira passiva vai prolongar a vida útil, eliminando a necessidade de aditivos artificiais, e muitas vezes evitando a necessidade de armazenamento e distribuição em cadeia de frio [32].

1.7.4. A100 (Valspar)

A resina A100 – *valOR Activ100* – é uma resina com *oxygen scavenger* utilizada em estruturas monocamada ou multicamada que necessitem de protecção máxima ao oxigénio, com barreira de aroma, sabor e preservação. No caso deste projecto, esta resina será utilizada em estrutura multicamada com o PET como material base.

Como principais características desta resina, salienta-se o seu alto desempenho de barreira activa e grande resistência à delaminação, a sua utilização maximiza o tempo de vida útil da pré-forma e da garrafa e confere à embalagem uma grande flexibilidade, facilitando o *design*.

Para garrafas em PET, uma resina de material de barreira activa é incorporada nas paredes das mesmas, captando o oxigénio presente no interior da garrafa e interceptando o que vem do exterior – será essa a função da resina A100 da *Valspar* [33].

Capítulo 2 - Apresentação dos equipamentos de medição

Neste Capítulo serão apresentados os diferentes equipamentos utilizados para avaliar a permeabilidade das embalagens ao dióxido de carbono e ao oxigénio, respectivamente.

2.1. LAB.CO

O equipamento LAB.CO – Figura 17 - foi desenvolvido para determinar, de modo não-invasivo, a quantidade de CO₂ presente em bebidas engarrafadas. A concentração de CO₂ é medida rapidamente através do uso de tecnologia laser e outros meios electrónicos. Este equipamento pode ser utilizado para uma vasta gama de bebidas como a água mineral, limonada, cerveja, vinho, espumante e champanhe [34].

O princípio de funcionamento do LAB.CO baseia-se nas leis de Henry e Dalton; sabendo a temperatura do líquido, o teor de CO₂ das bebidas é determinado pela medição da pressão de CO₂ na garrafa. A medição da pressão parcial de CO₂ é baseada em métodos espectroscópicos e para isso é utilizado um feixe de laser com comprimento de onda definido que vai ser dirigido em direcção à garrafa na zona do *head space* - espaço entre líquido e embalagem [34].



Figura 17 - Equipamento de medição de CO₂, Lab.co, da marca ACM, utilizado pelo Logoplaste Innovation Lab [35].

2.2. Equipamento OXY-4 trace v3

O OXY-4 trace v3 é um equipamento de 4 canais para a medição de oxigénio, com o uso de mini-sensores de fibra óptica polimérica para oxigénio – os chamados POF, *Polymer Optical Fiber* – que está apresentado na Figura 18. Uma das vantagens desta técnica é o facto de não ser necessária a destruição da garrafa, para se efectuar as medições das taxas de permeabilidade [36,37,38].



Figura 18 - Equipamento de medição de O₂, OXY-4 trace v3 da marca PreSens.

O procedimento passa por se colocar um dos pontos – *dots* – do sensor de oxigénio sobre a parede interior da embalagem transparente (nesta Dissertação, o *dot* foi aplicado numa tampa

de alumínio com um buraco, onde foi colado um vidro com o respectivo *dot*, de modo a ser possível a sua reutilização) e um cabo de fibra óptica posicionado do lado de fora. A luz LED azul excita o ponto do sensor de modo a emitir fluorescência. Se o ponto de sensor encontrar uma molécula de oxigénio, o excesso de energia é transferido para a mesma numa transferência não-radioactiva, diminuindo ou fazendo *quenching* (congelamento) do sinal de fluorescência [39].

O tempo de vida de luminescência do ponto do sensor de oxigénio altera-se com a concentração de oxigénio e, por conseguinte, age como um parâmetro dependente do oxigénio. Esta técnica de medição permite estudos de longo prazo com um número reduzido de amostras e fornecendo dados altamente confiáveis [38].

É necessária a utilização de um PC / Notebook com interface RS-232, visto o sistema ser controlado através de um *software* acessível, que visualiza e grava os valores medidos [36,37].

O equipamento OXY-4 trace v3 não contém sensores de temperatura, logo é fundamental ter em conta que as alterações de temperatura durante a medição não são compensadas pelo *software* [36,37].

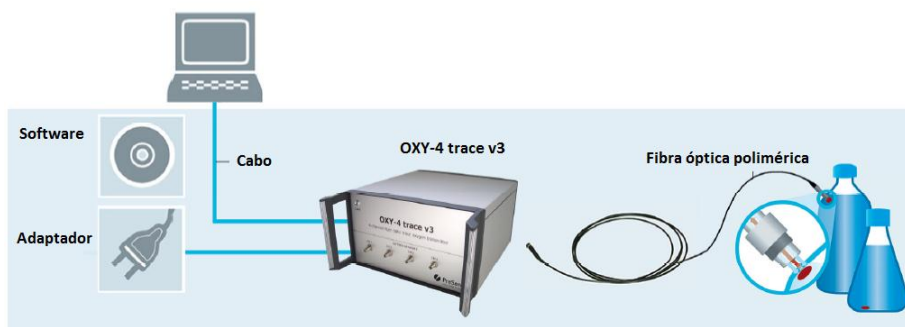


Figura 19 - Representação da montagem do sistema OXY-4 trace v3, de modo a efectuar-se a medição de O₂ [adaptado de 37].

Capítulo 3 – Procedimentos Experimentais

3.1. Permeabilidade ao Oxigénio

Preparação das amostras

Como já foi referido anteriormente, é necessária a introdução de um *dot* em cada garrafa de modo a medir a quantidade de O_2 presente na mesma; os *dots* têm de ser aplicados em superfícies transparentes e só podem ser utilizados uma única vez, não podendo ser removidos e usados novamente. Por essa razão, foram colocados em cápsulas desenvolvidas especialmente para este efeito, de forma a podermos reutilizar o mesmo *dot*. Assim, prepararam-se umas tampas metálicas com um furo no meio, onde foi colado um vidro e posteriormente um *dot*, como mostra a Figura 20.



Figura 20 - Representação das tampas metálicas utilizadas para fechar as embalagens, para a medição de ingresso de oxigénio. No lado direito encontra-se representado o *dot* incorporado no vidro que está colado na tampa.

Para efectuar-se o estudo da permeabilidade ao oxigénio é necessário eliminar todo o oxigénio existente dentro das embalagens. O método utilizado é um método a seco onde é usado um gás de arraste, o nitrogénio, que irá “limpar” o oxigénio de dentro da câmara e das embalagens – nitrogénio entra e sai a uma pressão elevada, arrastando consigo as moléculas de oxigénio.

Na Tabela 23, no Anexo 2, estão apresentadas todas as amostras a analisar no decorrer deste estudo.

Atmosfera saturada de nitrogénio (Nitrogen-saturated atmosphere)

De modo a retirar-se o oxigénio presente nas garrafas e nas respectivas cápsulas, estas foram introduzidas numa caixa de luvas onde se iniciou um “*deflushing*” – introdução de nitrogénio na câmara, e assim, todo o oxigénio possível é retirado, até se atingir no máximo 0,2 mbar de pressão de oxigénio no interior da mesma. Quando alcançados esses valores, dentro da caixa com as luvas, fecham-se as garrafas com as tampas respectivas, de modo a impedir que o oxigénio entre através do gargalo.

Depois de se introduzirem todas as tampas, abre-se a caixa e, o mais rápido possível, isolam-se as tampas com cera de abelha, de forma a garantir que as garrafas estão bem protegidas e que todo o oxigénio que possa entrar dentro das mesmas, seja apenas através das paredes da embalagem.

O esquema de montagem do equipamento OXY-4 trace v3 está apresentado na Figura 21.



Figura 21 - Esquema de montagem do equipamento de medição de oxigénio, com a caixa de luvas e computador associados.

Neste ponto a preparação das amostras está concluída.

Medição da permeabilidade das amostras

Depois de totalmente protegidas, segue-se uma medição e registo do oxigénio presente nas embalagens através do *software* OXY4v2_41FBTV3.

Após as medições, as embalagens são fechadas numa estufa a uma temperatura controlada – cerca de 22°C - de modo a que não haja degradação dos *dots* devido à sua fotossensibilidade, e diariamente são efectuadas novas medições de ingresso de oxigénio, para que no final do estudo, seja possível traçar-se uma curva de velocidade de transmissão de O₂, para diferentes incorporações de materiais barreira.

Ao ligar-se o *software*, abre-se a janela de iniciação – Figura 22a –, onde se clica OK. Deste modo, o sistema vai carregar os dados de cada um dos canais – neste equipamento são 4, embora apenas 2 sejam utilizados, um a quantificar o oxigénio no interior da câmara e outro utilizado para medir o oxigénio presente nas embalagens – como se pode observar pela Figura 22b. Cada canal permite ler *dots* diferentes.

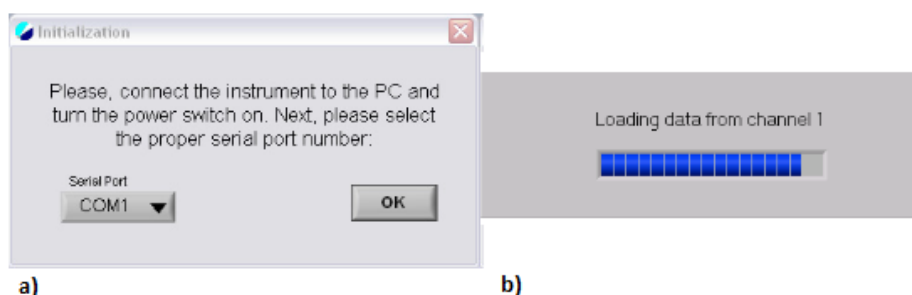


Figura 22 - a) Janela de iniciação; b) Carregamento dos diversos canais do equipamento [37].

Antes de iniciar-se as medições, através do *Logging* selecciona-se o canal a utilizar para medir a quantidade de oxigénio presente na amostra, e cria-se um ficheiro para gravar todos os valores obtidos na medição, como se pode observar na Figura 23.

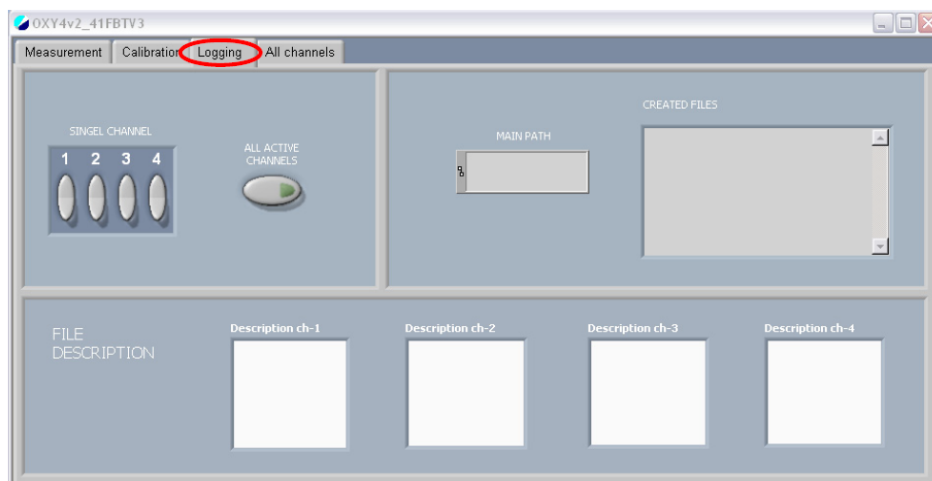


Figura 23 - Representação do separador *Logging* do software OXY- 4 Channel Trace Oxygen Meter da marca PreSens, onde se cria o ficheiro de modo a guardar os valores medidos pelo equipamento [37].

Após a criação do ficheiro, clica-se no *Measurement*, selecciona-se qual a unidade de medição – indicada pela seta preta na Figura 24 -, neste caso, hPa (mbar), e inicia-se a medição, accionando o canal que vai ser utilizado - o *channel 1* para medições fora da câmara (amostras depois de preparadas) e *channel 4* para a sonda no interior da câmara (utilizado no *deflushing* da mesma).



Figura 24 - Representação do separador de medição - *Measurement* - do software OXY- 4 Channel Trace Oxygen Meter da marca PreSens [adaptado de 37].

Os ensaios devem ser efectuados até que o comportamento da embalagem seja linear.

3.2. Permeabilidade ao Dióxido de Carbono

Para efectuar-se o estudo da permeabilidade de embalagens ao dióxido de carbono, segue-se, em geral, o mesmo procedimento que passa pelas seguintes etapas:

1. Escolha das amostras a estudar;
2. Carbonatação das mesmas, introduzindo uma pressão e concentração de CO₂ controladas (Anexo 1), esperando cerca de duas horas até efectuar-se a medição no equipamento Lab.co;
3. Antes da medição no equipamento Lab.co – Figura 25 - é necessário agitar-se a amostra durante 5 minutos, de modo a activar e equilibrar a reacção;
4. Espera-se aproximadamente 5 minutos para a homogeneização e equilíbrio da mistura;
5. Coloca-se a amostra no equipamento e procura-se o ponto onde o feixe é mais intenso - que pode ser observado em percentagem no visor do equipamento, como mostra a Figura 26 -, de modo a efectuar uma medição mais precisa;
6. Registam-se os resultados.

Este estudo tem como objectivo determinar a velocidade de perda de CO₂ da embalagem e decorre durante 42 dias (6 semanas).

Um parâmetro importante de referir é que as amostras não podem ser cheias até à sua cota de nível, visto ser necessário um *headspace* suficiente para que o equipamento consiga efectuar a medição.



Figura 25 - Equipamento de medição de CO₂, Lab.co, da marca ACM.



Figura 26 - Representação do visor do equipamento, do início da medição ao final da mesma.

3.2.1. Validação do equipamento

Para efectuar a validação do equipamento Lab.co da marca ACM, prepararam-se 4 conjuntos com 4 amostras cada um, com 2, 3 e 5 bar – embalagens da marca Blue de 500ml – e com 3 bar – embalagens de 330ml de Pedras, apresentadas na Figura 27 -, respectivamente. Duas das

amostras de cada conjunto têm incorporado um manómetro de modo a comparar valores analógicos com digitais. Todas estas amostras foram carbonatadas pelo Método 1 de carbonatação (Anexo 1).



Figura 27 - a) Conjunto de amostras de Pedras 330ml; b) Representação de um dos manómetros incorporados nas embalagens.

Por motivos de confidencialidade, as embalagens de Blue 500ml não podem ser apresentadas, mas tiveram exactamente o mesmo procedimento. Relativamente à necessidade de um *headspace* suficiente para a medição, as amostras de Blue 500ml foram cheias com 450ml e as de Pedras 330ml com 300ml. Na Tabela 24 (Anexo 3) encontram-se as amostras utilizadas nesta validação e respectivas características.

O objectivo principal destes ensaios é a validação do equipamento de medição de CO₂. Para isso efectuou-se um estudo comparativo entre um método conhecido com um novo método a estudar: uso de manómetro de pressão Versus equipamento Lab.co. Pretende-se encontrar a velocidade de perda de CO₂ pelos dois métodos e calcular a relação que existe entre eles.

Nas Tabelas 25 e 26 (no Anexo 3) estão apresentadas as quantidades de ácido e base utilizados na carbonatação das amostras.

3.2.2. Estudo da influência de sobrecarbonatação na velocidade de perda de CO₂.

Foram preparadas três capacidades diferentes de embalagens de Lucozade Energy (380ml, 500ml e 1000ml) com 3 amostras em cada conjunto com 3, 4 e 5 bar. Na Tabela 28 (Anexo 3) encontram-se apresentadas as amostras utilizadas neste estudo, tal como na Figura 28.



Figura 28 - Representação das embalagens com diferentes capacidades: 1000ml, 500ml e 380ml, respectivamente.

Estas amostras foram preparadas pelo Método 2 de carbonatação (Anexo 1), uma vez que este método foi desenvolvido no decorrer do projecto e daí as amostras da validação do equipamento terem tido um procedimento de carbonatação diferente do presente.

Tal como foi referido no procedimento geral, as embalagens não devem ser cheias até à sua cota de nível, visto ser necessário obter-se um *headspace* suficiente para que o equipamento consiga efectuar a medição.

Na Tabela 29 a 31 (Anexo 3), estão apresentadas as quantidades utilizadas de ácido cítrico e de bicarbonato de sódio para efectuar a carbonatação de cada um dos conjuntos.

Capítulo 4 - Apresentação e Discussão de Resultados

Neste Capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no decorrer deste projecto, tanto no estudo de permeabilidade ao oxigénio como ao dióxido de carbono.

4.1. Permeabilidade ao oxigénio

O estudo de permeabilidade ao oxigénio teve como objectivo conhecer o comportamento, à presença de oxigénio, das amostras em estudo – com e sem protecção barreira – ou seja, determinar a velocidade de transmissão de oxigénio para cada tipo de barreira, presente em cada uma das embalagens.

Um dos parâmetros a calcular neste estudo é o OTR – *Oxygen Transmission Rate*, em português Velocidade de Transmissão de Oxigénio – de cada uma das embalagens testadas no equipamento OXY-4 trace. Esta velocidade é calculada através da equação apresentada de seguida.

$$OTR = \frac{p_{O_2} \cdot V_{cell}}{p_{standard} \cdot A \cdot \Delta p_{O_2}} \cdot \frac{T_{standard}}{T_{measurement}}$$

Tabela 1 - Apresentação dos diferentes parâmetros presentes na equação de cálculo do OTR.

			Unidades
p_{O_2}	a, $y = ax + b$	Declive da recta no gráfico incremento de O_2	-
V_{cell}		Volume da garrafa	cm^3
$p_{standard}$	1013	Pressão atmosférica	mbar
A	1	Unidades são por embalagem, daí $A=1$	Package (embalagem)
Δp_{O_2}	0,209	Diferença de pressão parcial de oxigénio entre a atmosfera e a embalagem $[(0,209-0) \cdot p_{atm}]$	mbar
$T_{standard}$	273	Temperatura <i>standard</i>	K
$T_{measurement}$	295	Temperatura medição (20°C)	K

Para se efectuar uma comparação entre duas garrafas – uma sem barreira e outra com barreira – é necessário calcular-se o BIF (*Barrier Improvement Factor*, em português Factor de Melhoramento de Barreira) que indica qual a melhoria no desempenho da embalagem. Este é calculado, dividindo o OTR de uma embalagem sem barreira pelo OTR de uma embalagem protegida com barreira. Através deste factor é possível demonstrar a vantagem de uma embalagem com barreira, relativamente a outra sem protecção. Através da equação apresentada de seguida, é possível calcular-se o BIF.

$$BIF = \frac{OTR(sem\ barreira)}{OTR(com\ barreira)}$$

A análise de resultados para cada referência em estudo será discutida de seguida. Apenas serão apresentados os gráficos de resumo para cada referência, onde os valores respectivos são dados pela média dos diferentes tipos de embalagens.

Heinz TDTK 250

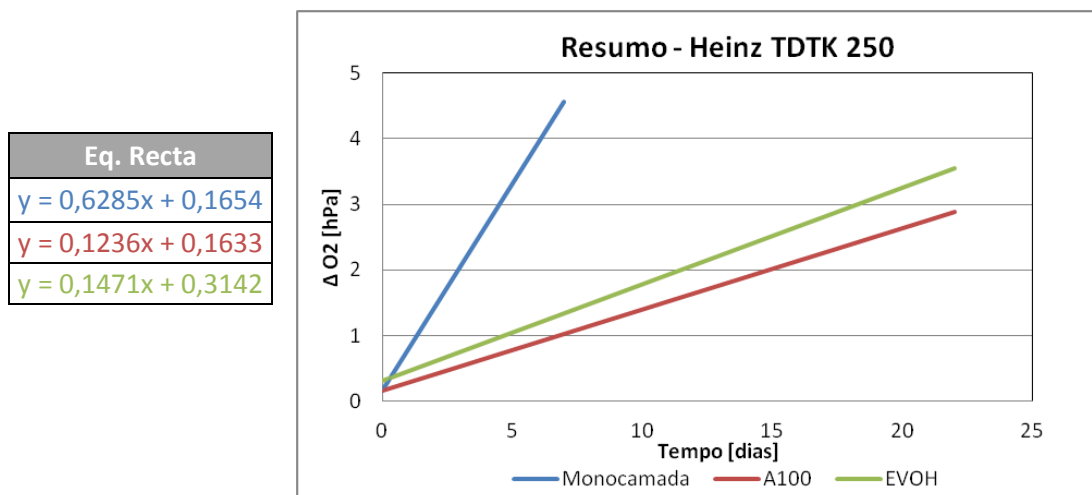


Figura 29 - Representação dos valores de oxigénio presente em todas as embalagens Heinz TDTK 250 em estudo ao longo do tempo, medidos pelo equipamento OXY-4 trace e apresentação das respectivas equações das rectas.

Através da Figura 29, conclui-se que os resultados parecem congruentes, uma vez que o ingresso de oxigénio nas embalagens sem barreira (monocamada de PET) é bastante superior aos apresentados pelas que contêm barreira. Nas embalagens com barreira, a barreira activa parece ser a mais eficaz, o que é concordante com a teoria.

Note-se que todos os gráficos de todas as diferentes referências foram efectuados apenas quando as rectas alcançaram $R^2=1$.

Para melhor avaliar o desempenho de cada uma das embalagens é importante calcular-se o OTR de cada uma das referências, tal como acontece na Tabela 2. Os valores apresentados a vermelho na referida tabela, são bastante díspares dos valores apresentados pelas outras amostras, pelo que devem ser excluídos da análise de resultados. Este facto repete-se para as outras referências, e por isso mesmo serão apresentados em anexo, e apenas as tabelas com a média dos valores de OTR serão discutidas nesta dissertação.

Tabela 2 - Cálculo dos valores de velocidade de transmissão de oxigénio (OTR) para todas as amostras Heinz TDTK 250, em estudo.

<u>OTR [cc/(pkg*day*bar)]</u>	<u>Amostra1</u>	<u>Amostra2</u>	<u>Amostra3</u>
Heinz 18,7g Monocamada	0,425	0,893	7,358
Heinz 18,7g A100	0,122	0,135	3,469
Heinz 18,7g EVOH	5,957	0,113	0,192

Através da Tabela 3, apresentada de seguida, observa-se a média dos valores de velocidade de transmissão de oxigénio (OTR).

Tabela 3 - Resumo dos valores de OTR calculados para as diferentes embalagens de Heinz TDTK 250.

<u>Amostras</u>	<u>OTR [cc/(pkg.day.bar)]</u>
Heinz 18,7g Monocamada	0,659
Heinz 18,7g A100	0,129
Heinz 18,7g EVOH	0,153

Observando os valores, conclui-se que são bastante coerentes, uma vez que o valor mais alto é aquele apresentado pela embalagem monocamada, sem qualquer barreira. Tanto a embalagem com A100 como com EVOH têm valores muito mais baixos, visto estarem protegidas com barreiras, activas e passivas, respectivamente.

O valor de OTR é mais baixo no caso da resina A100, visto esta ser uma barreira activa – com *oxygen scavenger* –, que reduz ou elimina o ingresso de oxigénio através da indução de reacções químicas, ou seja, a barreira vai reagir quimicamente com o oxigénio, tornando-o inactivo.

O OTR da resina de EVOH é mais elevado que a da A100, pois esta é uma barreira apenas passiva que vai diminuir a permeabilidade de gases em toda a parede lateral da amostra, devido à sua estrutura molecular e composição química.

Na Tabela 4, é apresentado o BIF das amostras em estudo, de modo a analisar-se qual a melhoria no desempenho alcançada através da introdução de materiais barreira.

Tabela 4 - Apresentação dos valores de BIF das amostras de Heinz TDTK 250.

Barrier Improvement Factor	
<u>Monocamada VS EVOH</u>	4,31
<u>Monocamada VS A100</u>	5,11

Observando a Tabela 4, vê-se que a utilização de uma embalagem com barreira de EVOH – barreira passiva –, melhora a capacidade da embalagem, comparativamente à monocamada, em cerca de 4 vezes, enquanto que a utilização de uma embalagem com barreira de A100 – barreira activa –, melhora a capacidade da embalagem, comparativamente à monocamada, em cerca de 5 vezes. Os resultados de BIF calculados são baixos, uma vez que este factor deveria apresentar valores de melhoria entre as 10 e 30 vezes [40].

Heinz TDTK 570 30,4g

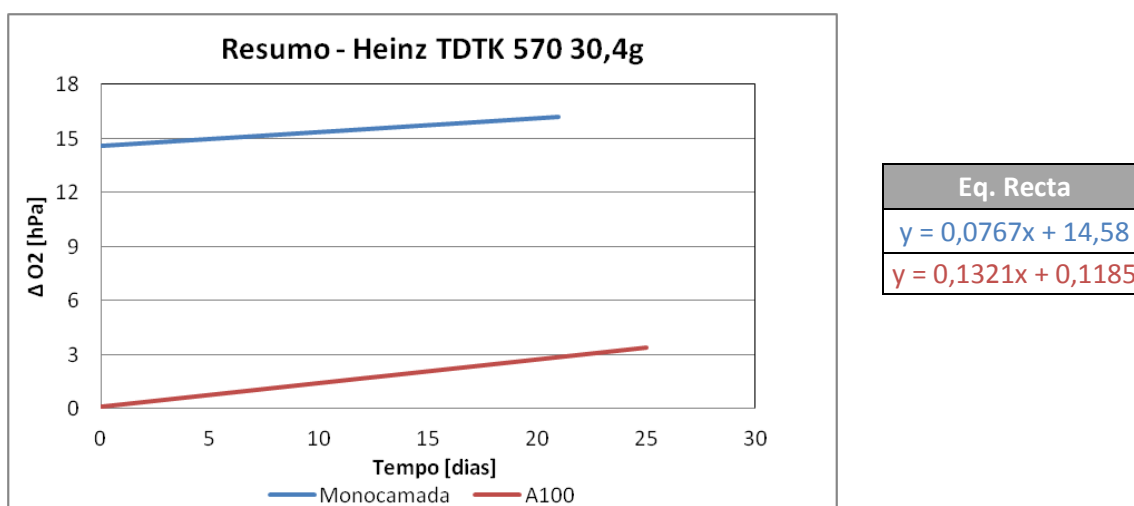


Figura 30 - Representação dos valores de oxigénio presente em todas as embalagens Heinz TDTK 570 30,4g em estudo ao longo do tempo, medidos pelo equipamento OXY-4 trace e apresentação das respectivas equações das rectas.

Deste modo, e observando a Figura 30, de resumo, conclui-se que os dados relativos às embalagens de monocamada não podem ser considerados, uma vez que se iniciam com

quantidades muito elevadas de O₂, e analisando a velocidade de ingresso de oxigénio constata-se que esta é bastante menor que a apresentada pelas embalagens com barreira activa (A100), o que não deveria acontecer, uma vez que esta barreira é mais eficaz na protecção à entrada de oxigénio.

Para realçar estas conclusões e melhor compreender o comportamento das embalagens, na Tabela 5 são apresentados os valores de OTR para as amostras.

Tabela 5 - Resumo dos valores de OTR calculados para as diferentes embalagens de Heinz TDTK 570 30,4g.

<u>Amostras</u>	<u>OTR [cc/(pkg.day.bar)]</u>
Heinz 30,4g Monocamada	0,177
Heinz 30,4g A100	0,304

Ao observar esses valores, pode constatar-se que são bastante incongruentes, uma vez que o OTR apresentado pela embalagem sem barreira é mais baixo que o apresentado pela embalagem com barreira activa – resina A100. Mais uma vez, verifica-se que os resultados das embalagens monocamada têm um comportamento inesperado, pelo que não se pode tirar conclusões.

Na Tabela 6, é apresentado o BIF das amostras em estudo, de modo a se perceber qual a melhoria de desempenho alcançada através da introdução de material barreira.

Tabela 6 - Apresentação dos valores de BIF das amostras de Heinz TDTK 570 30,4g.

<i>Barrier Improvement Factor</i>	
<u>Monocamada VS A100</u>	0,58

O resultado apresentado na Tabela 6, não faz sentido pois com a introdução de material barreira, principalmente activo – *oxygen scavenger* – o desempenho da embalagem deve melhorar e não piorar, como apresenta este resultado de BIF, em que as embalagens monocamada têm um desempenho 2 vezes melhor que as embalagens com barreira activa.

Heinz TDTK 570 32,4g

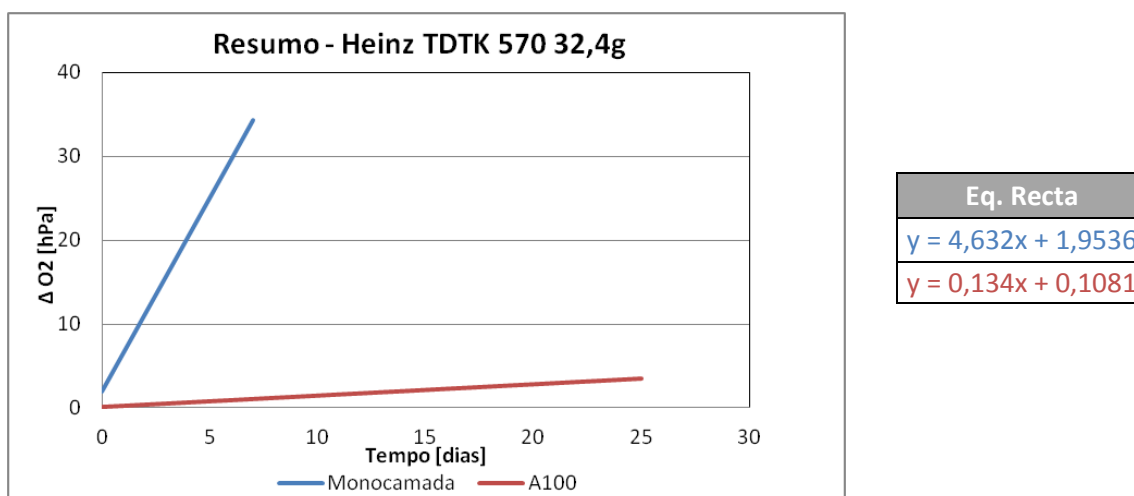


Figura 31 - Representação dos valores de oxigénio presente em todas as embalagens Heinz TDTK 570 32,4g em estudo ao longo do tempo, medidos pelo equipamento OXY-4 trace e apresentação das respectivas equações das rectas.

Analisando a Figura 31 de resumo, verifica-se que o ensaio realizado às embalagens monocamada, apresenta um comportamento exagerado, visto existir um grande aumento de oxigénio num curto espaço de tempo e o ponto inicial do ensaio estar bastante mais elevado que o expectável.

Para realçar estas conclusões e melhor compreender o comportamento das embalagens, na Tabela 7, são apresentados os valores de OTR para cada uma das amostras.

Tabela 7 - Resumo dos valores de OTR calculados para as diferentes embalagens de Heinz TDTK 570 32,4g.

<u>Amostras</u>	<u>OTR [cc/(pkg.day.bar)]</u>
Heinz 32,4g Monocamada	10,67
Heinz 32,4g A100	0,452

Ao observar estes valores, constata-se que fazem bastante sentido, pois na embalagem monocamada, sem protecção barreira, o valor de OTR é bastante mais elevado que o da embalagem com barreira activa – resina A100 -, o que seria expectável, visto as barreiras activas, ou *oxygen scavengers*, reagirem com o oxigénio, eliminando-o, e daí a sua velocidade de transmissão de oxigénio ser tão reduzida.

Embora os valores entre si façam sentido, o valor de OTR obtido para as embalagens monocamada é bastante mais elevado do que o esperado, tal como já mencionado anteriormente.

Na Tabela 8, é apresentado o BIF das amostras em estudo, de modo a se perceber qual a melhoria de desempenho alcançada através da introdução de material barreira.

Tabela 8 - Apresentação dos valores de BIF das amostras de Heinz TDTK 570 32,4g.

<i>Barrier Improvement Factor</i>	
<u>Monocamada VS A100</u>	23,61

Analisando o resultado do BIF vê-se que é um valor realista, pois a introdução de uma barreira aumenta o desempenho de uma embalagem – 23 vezes. É importante salientar que o BIF depende da quantidade de barreira incorporada na embalagem, ou seja, quanto maior for a protecção, maior será a performance da embalagem [40].

Junior 200ml

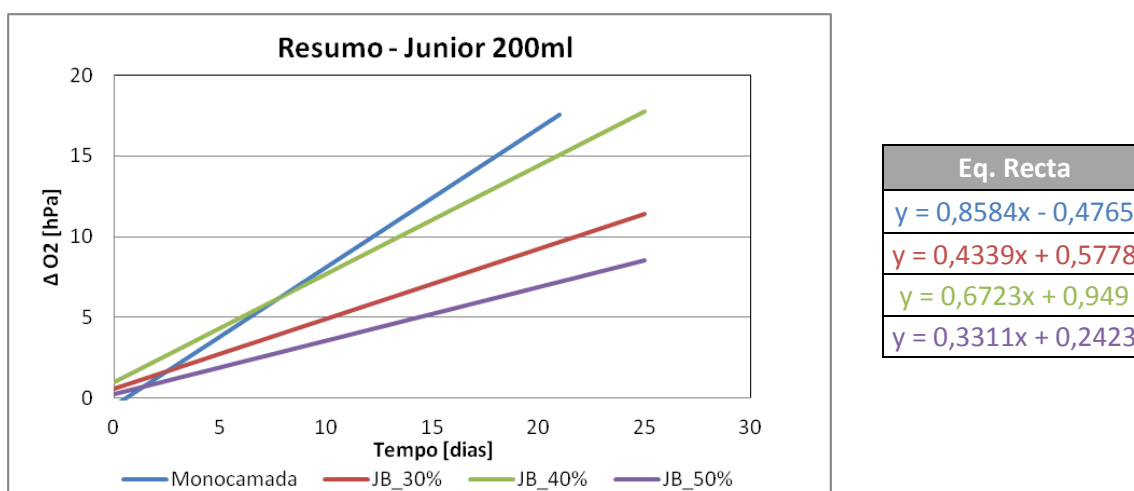


Figura 32 - Representação dos valores de oxigénio presente em todas as embalagens Junior 200ml em estudo ao longo do tempo, medidos pelo equipamento OXY-4 trace e apresentação das respectivas equações das rectas.

Na Figura 32, apresentada acima, constata-se que o valor inicial de oxigénio presente nas embalagens difere entre as várias amostras, o que não é normal, uma vez que no momento de purgá-las a atmosfera tinha apenas 0,2 hPa de oxigénio.

Outro ponto a salientar é o facto da amostra monocamada, embora sendo a que apresenta um maior ingresso de oxigénio, não tem um aumento tão significativo como seria expectável, comparativamente com as amostras com protecção barreira.

Para realçar estas conclusões e melhor compreender o comportamento das embalagens, na Tabela 9, são apresentados os valores de OTR para cada uma das amostras.

Tabela 9 - Resumo dos valores de OTR calculados para as diferentes embalagens Junior 200.

<u>Amostras</u>	<u>OTR [cc/(pkg.day.bar)]</u>
Junior MOPET	0,842
Junior MOPET + Poliprotect 30%	0,426
Junior MOPET + Poliprotect 40%	0,660
Junior MOPET + Poliprotect 50%	0,325

Relativamente aos valores apresentados na Tabela 9, verifica-se que as amostras com MOPET são as que apresentam maior velocidade de ingresso de O₂ tal como esperado. À medida que se aumenta a incorporação de material barreira, esperava-se que o OTR diminuísse, o que não se verifica com 40% de Poliprotect. A embalagem com melhor desempenho é aquela que tem 50% de barreira incorporada, visto apresentar o valor de OTR mais baixo.

Na Tabela 10, é apresentado o BIF das amostras em estudo, de modo a analisar qual a melhoria de desempenho através das diferentes incorporações de material barreira.

Tabela 10 - Apresentação dos valores de BIF das amostras Junior 200.

Barrier Improvement Factor	
<u>MOPET VS JB 30%</u>	1,98
<u>MOPET VS JB 40%</u>	1,28
<u>MOPET VS JB 50%</u>	2,59

Conclui-se que a utilização de uma embalagem MOPET com 30% de barreira JB melhora a capacidade da embalagem, comparativamente à monocamada, em cerca de 2 vezes; a utilização de uma embalagem MOPET com 40% de barreira JB melhora a capacidade da embalagem, comparativamente à monocamada, em cerca de 1,28 vezes; e a utilização de uma embalagem MOPET com 50% de barreira JB melhora a capacidade da embalagem, comparativamente à monocamada, em cerca de 2,59 vezes.

Analisando todos os resultados, conclui-se que o melhor desempenho corresponde à utilização de 50% de barreira, melhorando em 2,6 vezes a performance relativamente à monocamada MOPET, seguida pela utilização de 30% (incrementando a sua performance em 2 vezes), e por fim 40% (em 1,3 vezes). A que tem pior desempenho é a embalagem MOPET que não tem nenhum material barreira associado, apenas a sua capacidade natural de resistir à permeabilidade.

Luso Fresh 250ml

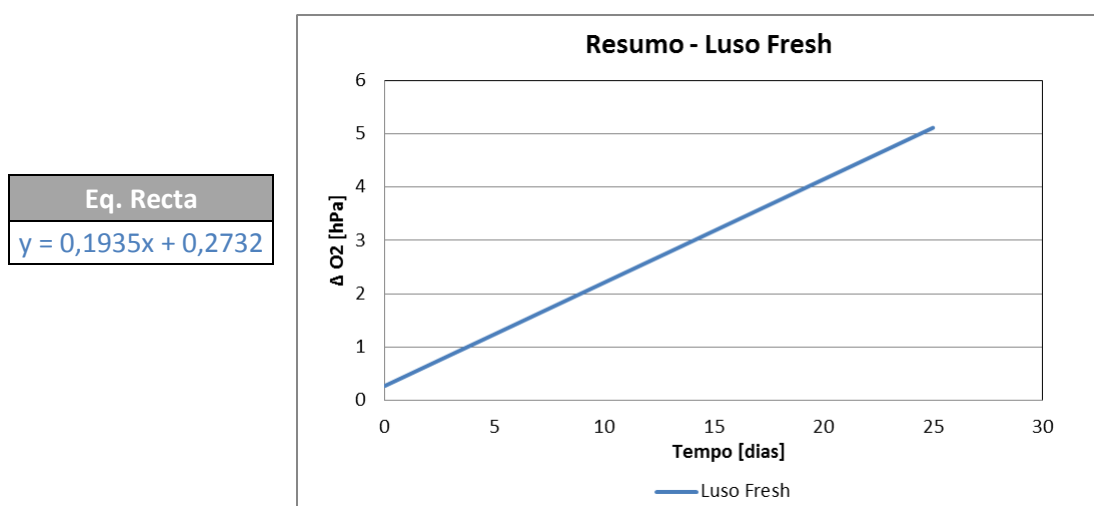


Figura 33 - Representação dos valores de oxigénio presente em todas as embalagens Luso Fresh 250 MXD6 em estudo ao longo do tempo, medidos pelo equipamento OXY-4 trace e apresentação das respectivas equações das rectas.

Embora apenas se tenha ensaiado uma referência, e não tendo um termo de comparação, percebe-se que as embalagens de Luso Fresh 250 apresentam um comportamento de acordo com o esperado, uma vez que são multicamada com protecção de barreira passiva (PET + MXD6). Estas aumentaram cerca de 0,2 hPa/dia e assim, em 25 dias apenas chegaram aos 5 hPa de oxigénio.

Para melhor compreender o comportamento das embalagens, na Tabela 11, são apresentados os valores de OTR para cada uma das amostras.

Tabela 11 - Cálculo dos valores de velocidade de transmissão de oxigénio (OTR) para todas as amostras Luso Fresh 250 MXD6, em estudo.

OTR [cc/(pkg*day*bar)]	Amostra1	Amostra2	Amostra3
Luso Fresh 250ml	0,919	0,252	0,225

Ignorando a amostra 1 e efectuando uma média do valor de OTR, entre a amostra 2 e 3, obtém-se um valor de **OTR** de **0,239** cc/(pkg.day.bar).

Não se calculou o BIF, pois não foi ensaiada nenhuma garrafa Luso Fresh monocamada, uma vez que esta não é produzida.

É importante comparar todos os valores de velocidade de transmissão calculados para todas as amostras ensaiadas, apresentando-se o resumo dos resultados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resumo de todos os valores calculados de velocidade de transmissão de oxigénio (OTR) para cada referência em estudo.

OTR [cc/(pkg.day.bar)]		
Heinz 18,7g	Monocamada	0,659
	A100	0,129
	EVOH	0,153
Heinz 30,4g	Monocamada	0,177
	A100	0,304
Heinz 32,4g	Monocamada	10,670
	A100	0,452
Junior	MOPET	0,842
	JB 30%	0,426
	JB 40%	0,660
	JB 50%	0,325
Luso Fresh	MXD6	0,239

Observando os resultados de todas as embalagens monocamada de PET (Heinz TDTK 250, TDTK 570 30,4g e 32,4g) constata-se que as velocidades de transmissão de oxigénio são bastante diferentes entre si, o que não deveria acontecer – estas deveriam ser mais semelhantes, embora os pesos das embalagens, tal como os estiramentos, sejam diferentes. Deste modo, vê-se que os resultados não são muito coerentes, principalmente nas embalagens de Heinz TDTK 570 32,4g que apresenta um OTR muito elevado. Na literatura, uma embalagem PET com 500ml tem um OTR de cerca de 0,08 cc/(pkg.day.bar), um valor bastante diferente do calculado neste estudo [40].

No caso da barreira activa A100, conclui-se que os valores entre embalagens são algo diferentes, embora tenham a mesma ordem de grandeza. Numa análise mais pormenorizada, vê-se que no caso das Heinz TDTK 250 o OTR de A100 é um valor coerente comparativamente com o valor de monocamada; no caso das Heinz TDTK 570 30,4g, o valor de OTR de A100 apresenta um valor duas vezes superior ao calculado para as Heinz TDTK 250 e, comparativamente com o valor obtido pela monocamada é bem mais baixo, mas o valor de monocamada tem de ser desprezado pois o seu valor é muito elevado; nas embalagens de Heinz TDTK 570 32,4g, o valor de OTR para A100 é de 0,452 cc/(pkg.day.bar) que é uma velocidade muito elevada para uma embalagem com a barreira considerada mais eficaz na eliminação de O₂ – esta é uma barreira activa, isto é, uma *oxygen scavenger*, que, como já foi mencionado, reduz ou elimina a transferência de gases através da indução de reacções químicas, ou seja, a barreira vai reagir quimicamente com o oxigénio, tornando-o inactivo.

No caso da barreira passiva de EVOH, presente nas embalagens de Heinz TDTK 250, pode-se concluir que embora apresente um valor considerado baixo, este está bastante perto do valor

obtido para a *oxygen scavenger* A100 o que, neste caso, deveria acontecer, uma vez que a quantidade de resina A100 introduzida na embalagem foi calculada de modo a alcançar um *shelf life* semelhante à embalagem com EVOH – a embalagem com A100 veio para substituir a de EVOH e daí terem um desempenho bastante similar.

Nas embalagens Junior 200ml, no caso das MOPET, a velocidade é de 0,842 cc/(pkg.day.bar) – este material é um reciclado de PET (r-PET) e consequentemente apresenta uma intrínseca resistência à permeabilidade – mas comparando com os valores das embalagens que contêm barreira passiva, todos apresentam valores de OTR bastante semelhantes, o que não era expectável, uma vez que as embalagens com barreira deveriam dificultar com mais eficácia o ingresso de oxigénio.

Comparando os valores obtidos das diferentes percentagens de incorporação de barreira JB, nas embalagens Junior, pode-se constatar que com 40% de barreira o desempenho da embalagem é pior que com 30%; a embalagem que é mais eficaz é aquela com 50% de barreira, o que faz todo o sentido. Assim, o comportamento mais estranho é entre as embalagens com 30 e 40% de barreira, pois intuitivamente pensa-se que quanto maior for a incorporação de material barreira, mais eficiente será a embalagem, o que não se verifica neste caso. Uma explicação possível é uma homogeneização deficiente da barreira na embalagem, originando uma má distribuição de material originando zonas com menor percentagem de barreira, levando a um maior ingresso de oxigénio; outra explicação pode ser o doseamento de uma menor percentagem de barreira do que aquela que era pretendida.

Após a análise mais detalhada dos resultados obtidos neste estudo, identifica-se a presença de dois grandes problemas: os OTRs calculados são bastante diferentes dos esperados (por exemplo, para o PET é cerca de 0,08 cc/(pkg.day.bar) tal como os BIF calculados que devem ser bastante mais elevados do que os valores que foram calculados – BIF entre monocamada e barreira é cerca de 20 ou mais [40, 41]. Deste modo, pode-se concluir que este estudo não está em conformidade, e deve ser melhorado em diversos aspectos, tal como será discutido no Capítulo 5.

4.2. Permeabilidade ao dióxido de carbono

O estudo de permeabilidade ao CO₂ foi constituído por duas diferentes etapas:

- Validação do equipamento de medição de CO₂ - Lab.co da marca ACM – adquirido recentemente pela Logoplaste Innovation Lab;
- Estudo da influência de sobrecarbonatação na velocidade de perda de CO₂ em embalagens com a mesma referência, mas com capacidades e carbonatações diferentes.

4.2.1. Validação do equipamento de medição de CO₂ – Lab.co

Como já foi referido anteriormente, para efectuar a validação do equipamento Lab.co da marca ACM, foram preparados 4 conjuntos de amostras – embalagens Blue carbonatadas com 2, 3 e 4 bar e embalagens Pedras Salgadas carbonatadas com 3 bar – que durante 6 semanas foram medidos para determinar-se a curva de perda de CO₂. As amostras 1 e 2 de todos os conjuntos têm manómetros incorporados e na Tabela 27 (Anexo 3) estão descritas as interpretações de cada amostra. Os resultados obtidos são apresentados de seguida.

Blue 2bar

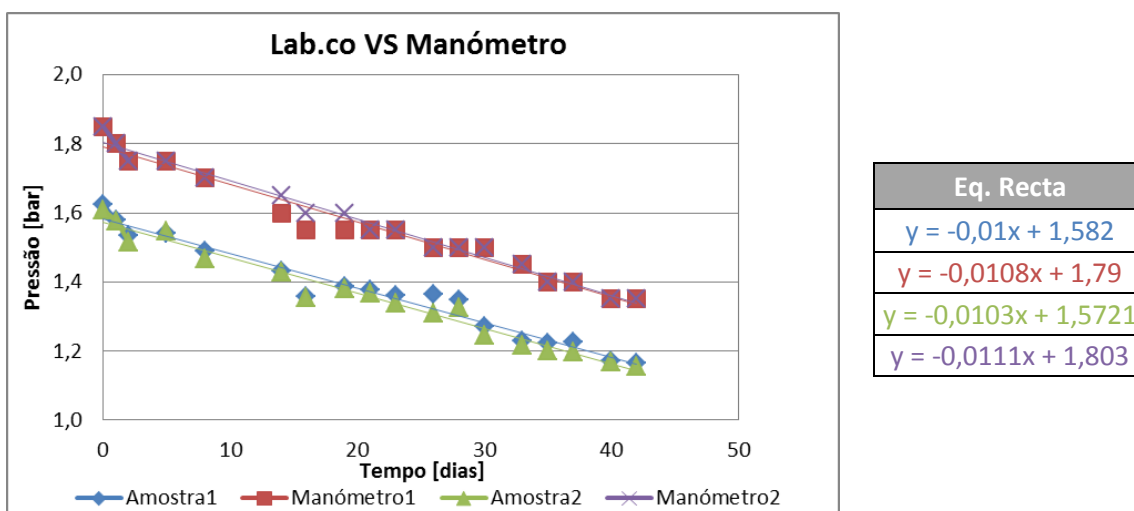


Figura 34 - Representação dos valores medidos pelo manómetro e pelo equipamento Lab.co para as amostras 1 e 2, das embalagens Blue carbonatadas com 2bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas

Na Figura 34, pode constatar-se que existe um desvio entre os valores obtidos pelo manómetro e pelo equipamento Lab.co. Relativamente à velocidade de perda de CO₂ esta é igual, - cerca de 0,01 bar/dia - o que prova que os valores medidos pelo manómetro e pelo Lab.co têm um comportamento equivalente, existindo apenas um Factor K de diferença entre valores medidos ponto a ponto – neste caso 0,2. Esta diferença deve-se ao facto do manómetro medir a pressão dentro da embalagem, considerando todos os gases presentes na mesma, – O₂, CO₂, N₂ - enquanto que o equipamento mede apenas a pressão de CO₂. Assim sendo, vê-se que o manómetro apresenta valores mais elevados, e que este comportamento deve ser observado nas outras amostras em estudo.

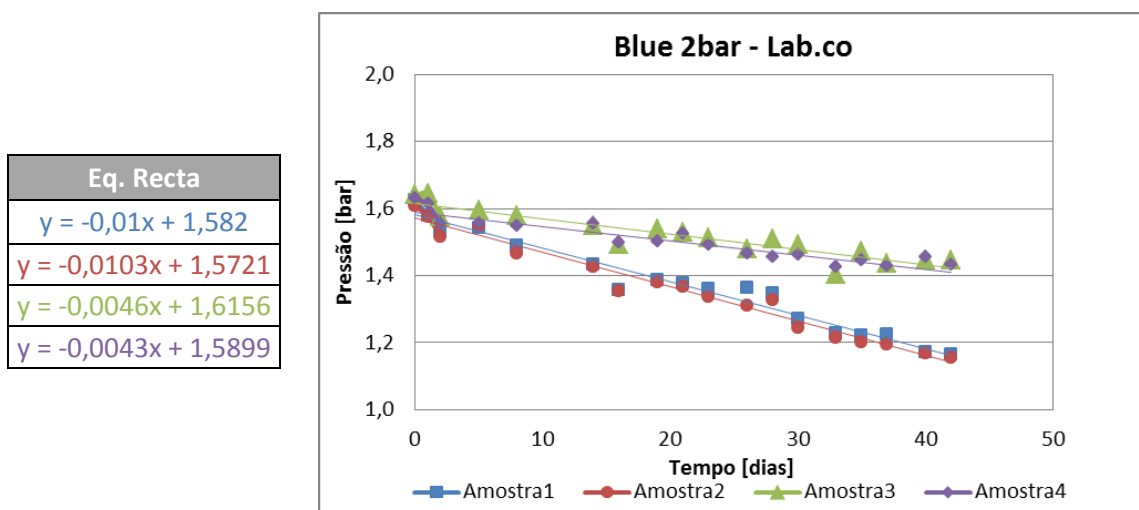


Figura 35 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Blue carbonatadas com 2 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Na Figura 35, são apresentadas as rectas de perda de CO₂ medidas pelo equipamento Lab.co no decorrer das 6 semanas de ensaios. Através dela, observa-se que existe uma diferença de velocidades de perda entre as amostras com manómetro incorporado – 1 e 2 – e as amostras

sem manómetro – 3 e 4. Pensa-se que este fenómeno se deva ao facto de existir uma micro fuga nos manómetros, presente e igual em todas as amostras que contenham este medidor incorporado, o que leva a crer que a vedação entre o manómetro e a garrafa não é tão perfeita como quando se usa uma cápsula de HPDE (polietileno de alta densidade, do inglês *High-density Polyethylene*). É expectável que este comportamento seja observado em todos os casos que serão apresentados nesta validação, e daí que não serão justificados novamente.

Outro dos conceitos importantes a analisar neste tipo de ensaio é o *creep* (fluência) apresentado pela embalagem, aquando da carbonatação. O *creep* é descrito como uma adaptação do material à pressão aplicada – rearranjo das cadeias poliméricas e consequente libertação de gases de modo a alcançar o equilíbrio no interior da embalagem - e é calculado nas primeiras 24 horas após a carbonatação ser efectuada (dia 1).

Blue 3bar

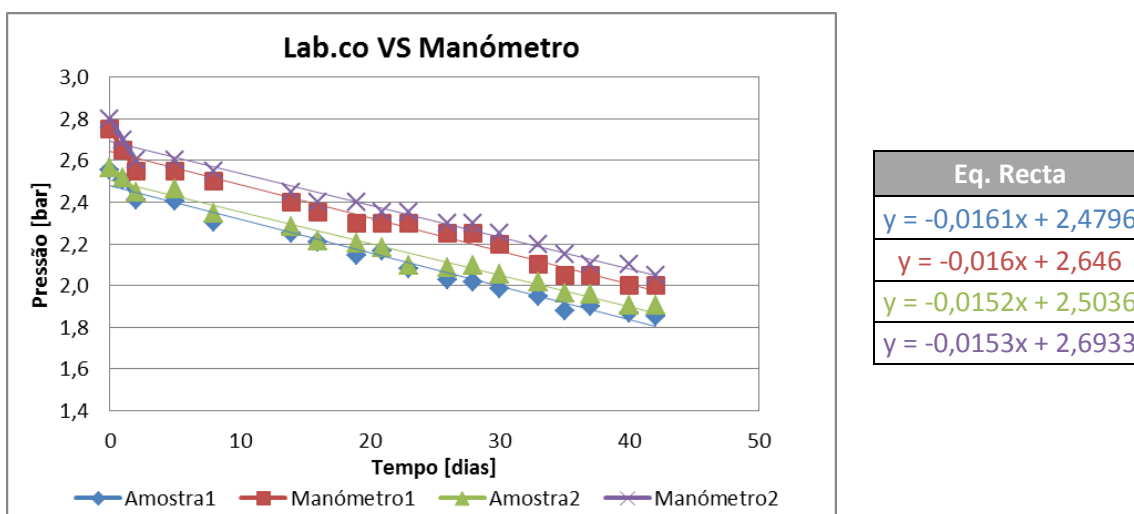


Figura 36 - Representação dos valores medidos pelo manómetro e pelo equipamento Lab.co para as amostras 1 e 2, das embalagens Blue carbonatadas com 3bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Para as embalagens Blue carbonatadas com 3 bar, vê-se que a diferença de valores medidos entre os manómetros e o equipamento diminui, uma vez que a pressão de CO₂ no interior das embalagens aumentou, tornando a percentagem de outros gases menos relevante. Assim, calculando a diferença entre os valores, têm-se que o Factor K é dado por **0,18**.

Tal como no caso das amostras de 2 bar, aqui a velocidade de perda de CO₂ apresentada pelo manómetro é semelhante à apresentada pelo equipamento – cerca de 0,016 bar/dia.

Eq. Recta
$y = -0,0161x + 2,4796$
$y = -0,0152x + 2,5036$
$y = -0,0071x + 2,4957$
$y = -0,0074x + 2,5352$

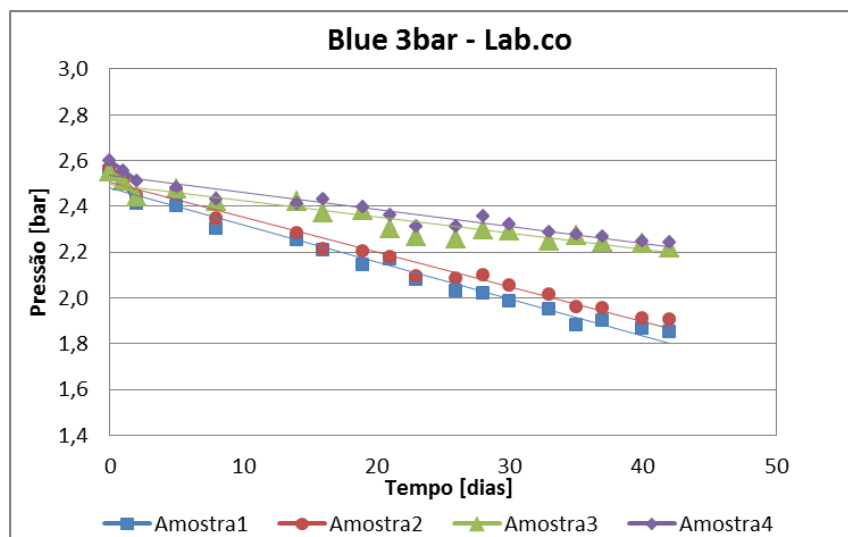
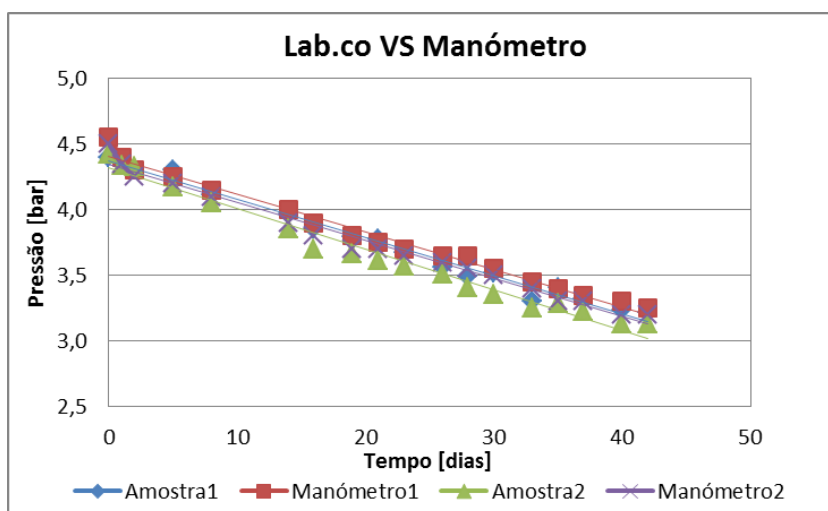


Figura 37 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Blue carbonatadas com 3 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Blue 5bar



Eq. Recta
$y = -0,0293x + 4,3748$
$y = -0,0286x + 4,4032$
$y = -0,0309x + 4,3205$
$y = -0,029x + 4,3447$

Figura 38 - Representação dos valores medidos pelo manómetro e pelo equipamento Lab.co para as amostras 1 e 2, das embalagens Blue carbonatadas com 5bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Ao observar-se a Figura 38, constata-se que tanto os valores medidos como a velocidade de perda de CO₂ – cerca de 0,03 bar/dia –, são semelhantes no equipamento e no manómetro.

Neste caso o Factor K é dado por **0,06**, sendo um valor muito pequeno comparativamente com as embalagens com carbonatações mais baixas. Assim sendo, entende-se que quanto maior a carbonatação da embalagem, menor será a diferença entre os valores medidos pelo manómetro e pelo Lab.co, pois com uma carbonatação superior, a quantidade de CO₂ é substancialmente maior e assim, a presença de outros gases é quase desprezável.

Eq. Recta
$y = -0,0293x + 4,3748$
$y = -0,0309x + 4,3205$
$y = -0,0144x + 4,3451$
$y = -0,0126x + 4,361$

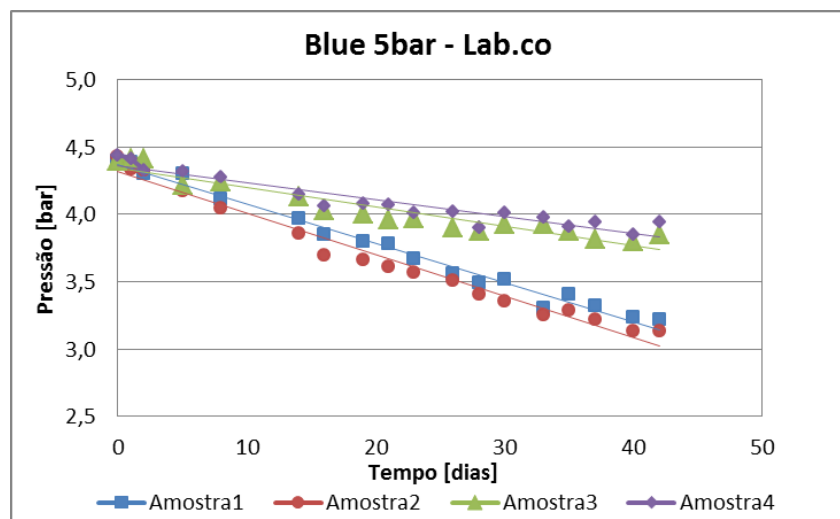
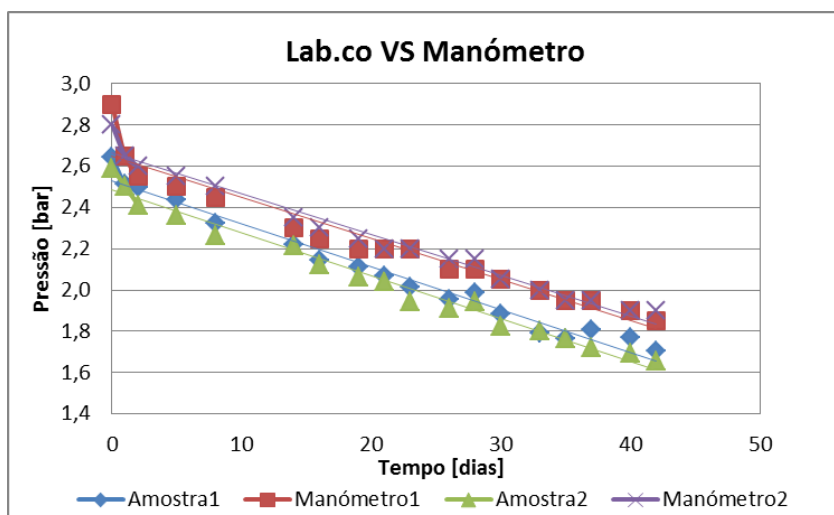


Figura 39 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Blue carbonatadas com 5 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Pedras 3bar



Eq. Recta
$y = -0,0208x + 2,53$
$y = -0,0199x + 2,6479$
$y = -0,0207x + 2,4837$
$y = -0,0197x + 2,6634$

Figura 40 - Representação dos valores medidos pelo manómetro e pelo equipamento Lab.co para as amostras 1 e 2, das embalagens Pedras carbonatadas com 3bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Através da Figura 40, constata-se que embora a velocidade de perda entre amostras seja igual, os valores medidos pelo equipamento são diferentes dos medidos pelos manómetros. Calculando essa diferença, a que se chamou Factor K, tem-se um valor de **0,17**.

Como se tinha concluído anteriormente, quanto maior a pressão dentro da embalagem, menor será o Factor K. Comparando as embalagens de Pedras com as embalagens de Blue, ambas com 3 bar, vê-se que o Factor K é semelhante – 0,17 e 0,18 respectivamente. Assim sendo, este factor não está relacionado com o volume da embalagem – Blue tem maior volume que Pedras – nem com o material nelas presente (PET monocamada nas Blue Versus Multicamada PET + MXD6 das Pedras) mas apenas com a pressão no interior da mesma.

Eq. Recta
$y = -0,0208x + 2,53$
$y = -0,0207x + 2,4837$
$y = -0,0045x + 2,5534$
$y = -0,0065x + 2,6082$

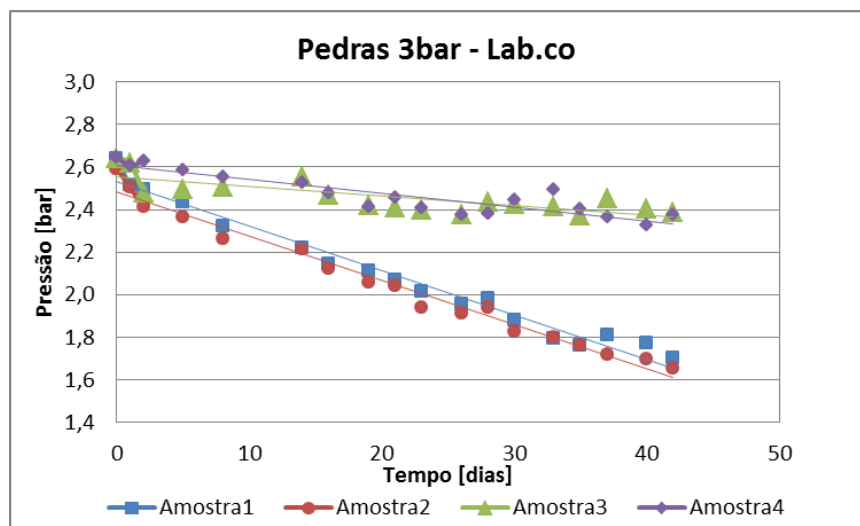


Figura 41 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Pedras carbonatadas com 3 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Resumo dos resultados

Para melhor compreender os resultados obtidos em todas as amostras é importante a execução de um resumo de valores, de modo facilitar a sua análise.

Na Tabela 13, apresentada de seguida, encontra-se o resumo de valores do Factor K, presente em todas as embalagens com manómetro incorporado, das diferentes referências em estudo.

Tabela 13 - Representação dos valores do Factor K, factor de diferença entre os valores medidos pelo manómetro e pelo equipamento Lab.co.

	Factor K
Blue 2 bar	0,20
Blue 3 bar	0,18
Blue 5 bar	0,06
Pedras 3 bar	0,17

Analisando os valores do Factor K, apresentados na Tabela 13, vê-se que com o aumento da carbonatação, a diferença entre os valores medidos pelo manómetro e pelo Lab.co vai diminuir. Não é possível concluir-se quanto é que o Factor K diminui com o aumento da carbonatação, daí ser importante, como estudo futuro, realizar-se um ensaio para amostras com outras carbonatações, como por exemplo 4 bar, de modo a poder-se determinar esta relação.

Observando o valor das embalagens de Pedras 3 bar, verifica-se que o Factor K é semelhante ao apresentado pelas embalagens de Blue com a mesma carbonatação – 3 bar -, podendo-se concluir que o factor depende da carbonatação presente e não da dimensão das embalagens.

Tabela 14 - Média dos valores de Creep calculados para todas as amostras de todas as referências, no dia 1.

<u>Creep [%]</u>	Blue 2bar	Blue 3bar	Blue 5bar	Pedras 3bar
Lab.co	1,56	1,73	2,56	3,08
Manómetro	2,70	2,71	3,32	6,99

O *creep*, tal como já foi referido, é um fenómeno mecânico de adaptação da embalagem à pressão nela instalada devido à carbonatação, daí ser importante considerar tanto os valores medidos pelos manómetros como pelo equipamento Lab.co.

Analisando todos os valores, observa-se que o *creep* aumenta com a pressão no interior da embalagem – maior carbonatação maior *creep* – o que é coerente com a teoria, uma vez que a mesma embalagem está a suportar pressões mais elevadas e daí que a sua reacção seja mais sentida, libertando uma maior percentagem de CO₂.

Não é possível comparar valores de *creeps* entre embalagens diferentes, visto que todos os factores que influenciam este fenómeno são diferentes – dimensões, estiramento, peso, etc. Assim, não se podem tirar conclusões relativamente aos valores de *creep* obtidos pelas embalagens de Pedras.

Outro dos pontos importantes de salientar é o facto dos valores medidos pelo manómetro serem superiores aos medidos pelo equipamento Lab.co, até mesmo subtraindo o Factor K. Isto acontece por no *creep* não existir apenas uma libertação forçada de CO₂, mas sim de todos os gases presentes no interior das embalagens, ou seja, o manómetro apresenta valores mais elevados, visto existir também uma perda de O₂, N₂, etc, valores de gases que o equipamento Lab.co não consegue ler (note-se mais uma vez que o equipamento Lab.co mede apenas valores de CO₂).

Na Tabela 15 estão apresentadas as velocidades de perda de CO₂ das diferentes amostras e vê-se que existe uma relação entre valores de cada referência.

Tabela 15 - Resumo dos valores de velocidade de perda de CO₂ para todas as referências.

<u>Velocidade de perda de CO₂ [bar/dia]</u>		
<u>Blue 2 bar</u>	Amostra 1 e 2	0,010
	Amostra 3 e 4	<u>0,004</u>
<u>Blue 3 bar</u>	Amostra 1 e 2	0,016
	Amostra 3 e 4	<u>0,007</u>
<u>Blue 5 bar</u>	Amostra 1 e 2	0,030
	Amostra 3 e 4	<u>0,014</u>
<u>Pedras 3 bar</u>	Amostra 1 e 2	0,021
	Amostra 3 e 4	<u>0,006</u>

Nas Blue 2 bar, a amostra 1 e 2 tem cerca do dobro da velocidade das amostras 3 e 4, e o mesmo acontece no caso das outras embalagens Blue com diferentes carbonatações. Nas embalagens de Pedras 3 bar, a velocidade de perda das amostras 1 e 2 é cerca de 4 vezes superior à das amostras 3 e 4.

Os valores apresentados pelas amostras 1 e 2, não podem ser analisados como valores reais, uma vez que têm manómetros incorporados, levando a uma perda anormal de CO₂. Assim sendo, apenas as amostras 3 e 4 serão analisadas, visto serem o chamado “caso real” – são fechadas com tampas de HDPE.

Considerando apenas as amostras sem manómetro, vê-se que a velocidade de perda, nas amostras Blue, aumenta com o aumento da pressão, ou seja, quanto maior for a carbonatação, maior a pressão interna na embalagem, maior será o *creep* da embalagem e maior a velocidade de perda de CO₂.

Observando os resultados das Pedras 3 bar, verifica-se que a velocidade de perda de CO₂ é de 0,006 bar/dia, um valor inferior embora semelhante às embalagens de Blue com a mesma carbonatação – 0,007 bar/dia. Teoricamente, as embalagens de Pedras, por terem protecção barreira (constituição multicamada de PET + MXD6), deveriam ter uma velocidade inferior às de Blue que são apenas monocamada de PET. Para melhor analisar as diferenças entre as embalagens é importante calcular a razão Volume por Área Superficial, de modo a constatar-se qual a embalagem onde o líquido tem maior área de contacto com as paredes.

Blue:

$$\frac{Volume}{A_{superficial}} = \frac{500}{40321,3} = 0,0124$$

Pedras:

$$\frac{Volume}{A_{superficial}} = \frac{330}{31664,4} = 0,0104$$

Através dos valores calculados, conclui-se que a razão apresentada pelas embalagens de Pedras é inferior à das Blue. Intuitivamente, uma embalagem com menor razão, vai ter uma maior permeabilidade, uma vez que o líquido no interior da mesma tem maior área de contacto com as paredes da embalagem. Por exemplo, uma embalagem de Blue com 500ml deve apresentar uma velocidade de perda de CO₂ inferior a uma embalagem de Blue com 330ml, pois na de 500ml o líquido no seu interior tem mais possibilidades de ter um espaço onde não contacta com as paredes da embalagem.

Deste modo, as embalagens de Blue 500ml em estudo apresentam uma velocidade de 0,007 bar/dia, pelo que se tivéssemos uma embalagem de Blue com menor capacidade, a sua velocidade deveria ser superior. Vendo o valor de velocidade das Pedras - 0,006 bar/dia – se esta tivesse a mesma constituição que as Blue (monocamada PET), deveria apresentar uma velocidade bastante superior às Blue 500ml. Isto não acontece (velocidade de perda de CO₂ de Pedras é inferior à das Blue) pois as embalagens de Pedras 330ml têm, como já foi referido anteriormente, protecção barreira – multicamada PET + MXD6 – tal como é apresentada na Figura 42.



Figura 42 - Representação das diferentes camadas de uma embalagem de Pedras com protecção barreira (multicamada PET + nylon-MXD6).

Outros dos parâmetros fundamentais neste estudo é a perda total de CO_2 que as embalagens apresentam no decorrer das 6 semanas, que será discutido de seguida, estando representado pela Tabela 16.

Tabela 16 - Resumo dos valores de Perda de CO_2 em percentagem e em pressão para todas as referências, considerando apenas as amostras sem manómetro incorporado.

		Blue 2bar	Blue 3bar	Blue 5bar	Pedras 3bar
Perda Total	[%]	12,05	13,36	11,91	9,91
	[bar]	0,197	0,344	0,526	0,262

Observando os valores de perda de CO_2 , em percentagem, vê-se que as embalagens de Pedras foram aquelas que tiveram uma menor perda, o que seria de esperar, uma vez que estas são multicamada – PET + MXD6 –, tendo então, uma maior protecção à libertação de CO_2 . Analisando as amostras de Blue, também em percentagem, conclui-se que o valor de perda é bastante semelhante entre elas, resultando num valor de cerca de 12,59%, 2,68% a mais que as embalagens de Pedras.

Através dos valores obtidos de perda total em pressão para as embalagens Blue, constata-se que com o aumento da carbonatação, perde-se uma maior quantidade de CO_2 , embora em proporção a percentagem seja igual.

De modo a ser mais esclarecedor, os valores de perda total devem apenas ser comparados com as velocidades de perda de CO_2 , em pressão, para se conseguir ver que ambas aumentam com o aumento da carbonatação. Assim sendo, na Tabela 17, podem ser analisados os valores tanto da velocidade como da perda, no final das 6 semanas de ensaios.

Tabela 17 - Resumo dos resultados de velocidade de perda de CO_2 e respectiva perda das amostras 3 e 4 de todos os conjuntos em estudo, tanto em percentagem como em unidades de pressão, em 6 semanas de ensaios.

	Velocidade de perda de CO_2	Perda Total	
	[bar/dia]	[%]	[bar]
Blue 2bar	0,004	12,05	0,197
Blue 3bar	0,007	13,36	0,344
Blue 5bar	0,014	11,91	0,526
Pedras 3bar	0,006	9,91	0,262

Na Figura 43, é apresentada a perda de CO₂ para as embalagens Blue com todas as carbonatações em estudo, de modo a retirar-se uma equação da recta linear para prever o comportamento da mesma embalagem com diferentes carbonatações implementadas.

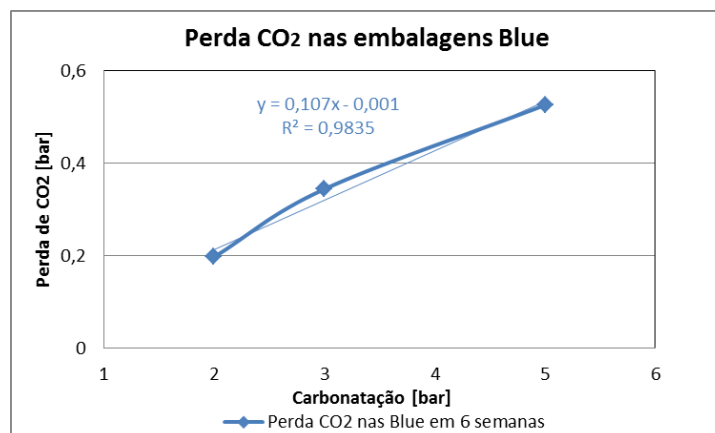


Figura 43 - Representação da perda de CO₂ no final das 6 semanas, para cada embalagem de Blue em estudo (2, 3 e 5 bar de pressão).

Analisando a Figura 43, verifica-se que a perda nas embalagens de Blue é quase linear e assim é possível retirar-se a equação da recta correspondente, - $y = 0,107x - 0,001$ - que define a perda de CO₂ para as embalagens Blue de 500ml num intervalo de 6 semanas. Assim sendo, espera-se que para uma carbonatação de 4 bar, a embalagem Blue tenha uma perda de cerca de 0,427 bar.

4.2.2. Estudo da influência de sobrecarbonatação na velocidade de perda de CO₂ em embalagens Lucozade Energy

Para se efectuar este estudo, foram preparados três conjuntos de amostras com diferentes capacidades – 380ml, 500ml e 1000ml – de embalagens de Lucozade Energy. Cada um desses grupos tem 3 amostras carbonatadas com 3bar, 4bar e 5bar, prefazendo um total de 9 embalagens por cada referência. Todas estas amostras foram ensaiadas no decorrer de 6 semanas, onde foram feitas medições de CO₂, no equipamento Lab.co, diariamente.

Os resultados são apresentados e analisados em seguida.

Lucozade Energy 380ml

3bar

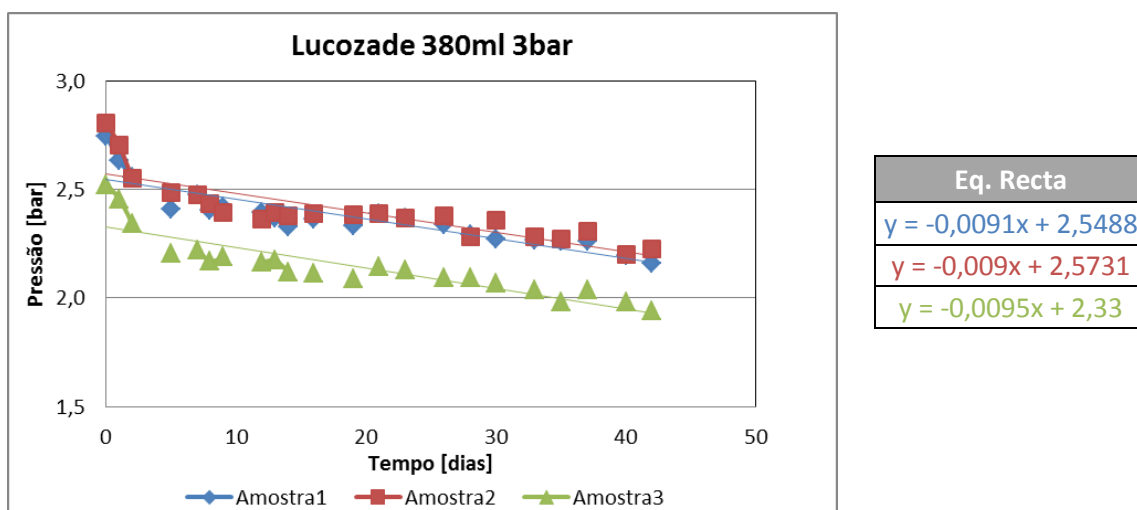


Figura 44 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 380ml carbonatadas com 3 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Na Figura 44, observa-se que não existe disparidade de resultados entre cada conjunto de amostras na mesma referência, apresentando a mesma velocidade de perda de CO₂ – cerca de 0,009 bar/dia -, no decorrer das 6 semanas.

4bar

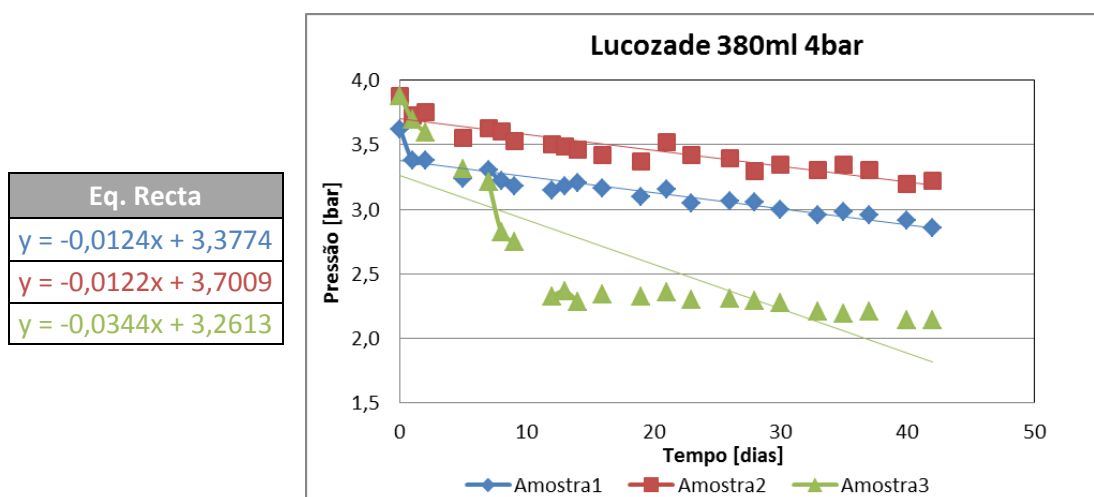


Figura 45 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 380ml carbonatadas com 4 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Observando a Figura 45, a amostra 3 apresenta um decréscimo acentuado de CO₂ até ao décimo dia de ensaio, devido a uma fuga uma vez que a tampa não estava bem enroscada, ignorando-se assim os resultados desta amostra.

Considerando apenas as amostras 1 e 2, conclui-se que as embalagens de Lucozade 380ml com 4 bar de pressão, apresentam uma velocidade de perda de CO₂ semelhante entre si - cerca de 0,012 bar/dia.

5bar

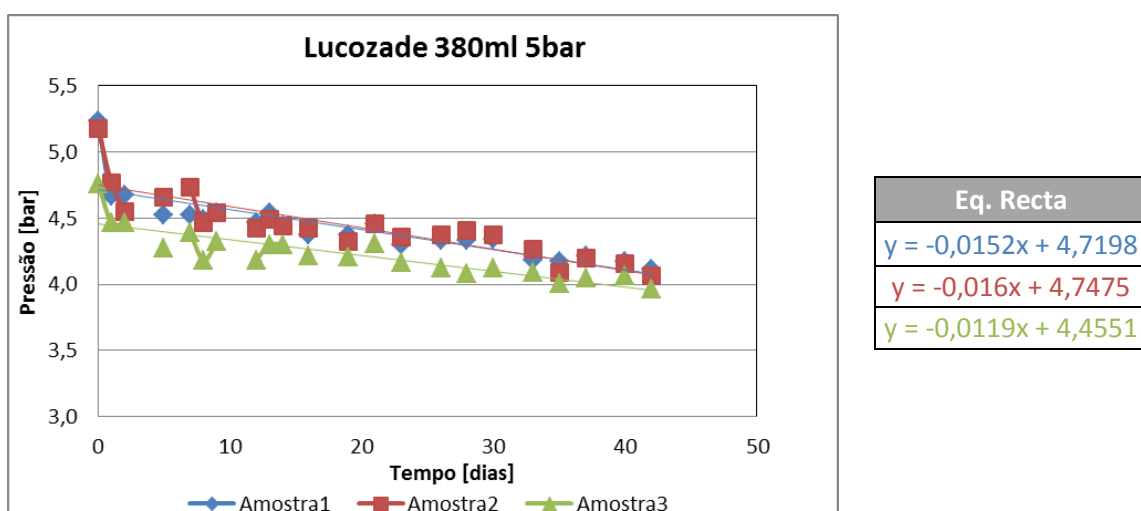


Figura 46 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 380ml carbonatadas com 5 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Lucozade Energy 500ml

3bar

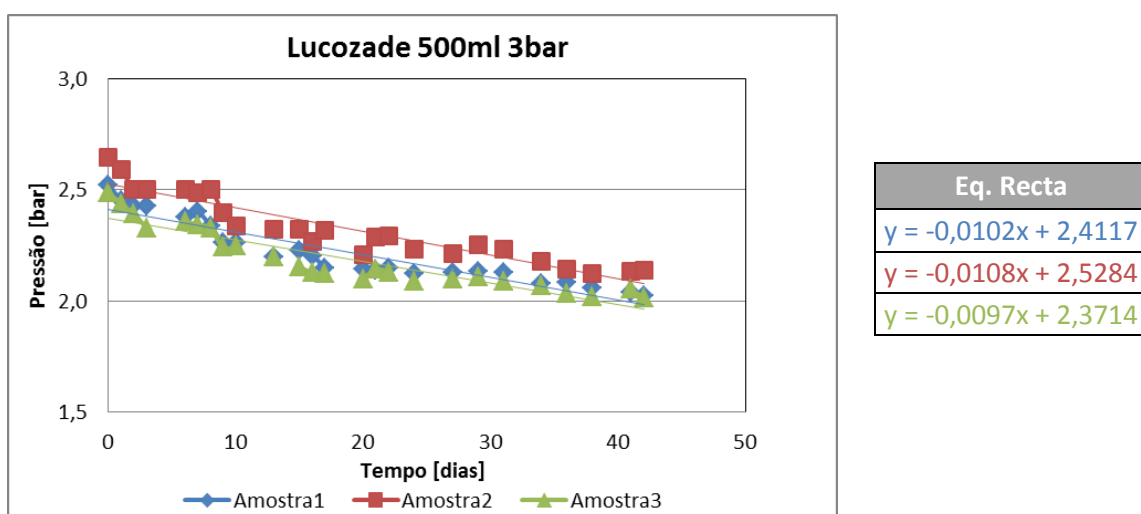


Figura 47 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 500ml carbonatadas com 3 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Na análise da Figura 47, todas as amostras de Lucozade 500ml com 3 bar de carbonatação têm o mesmo comportamento e consequentemente, a mesma velocidade de perda de CO_2 – cerca de 0,01 bar/dia -, no decorrer das 6 semanas.

4bar

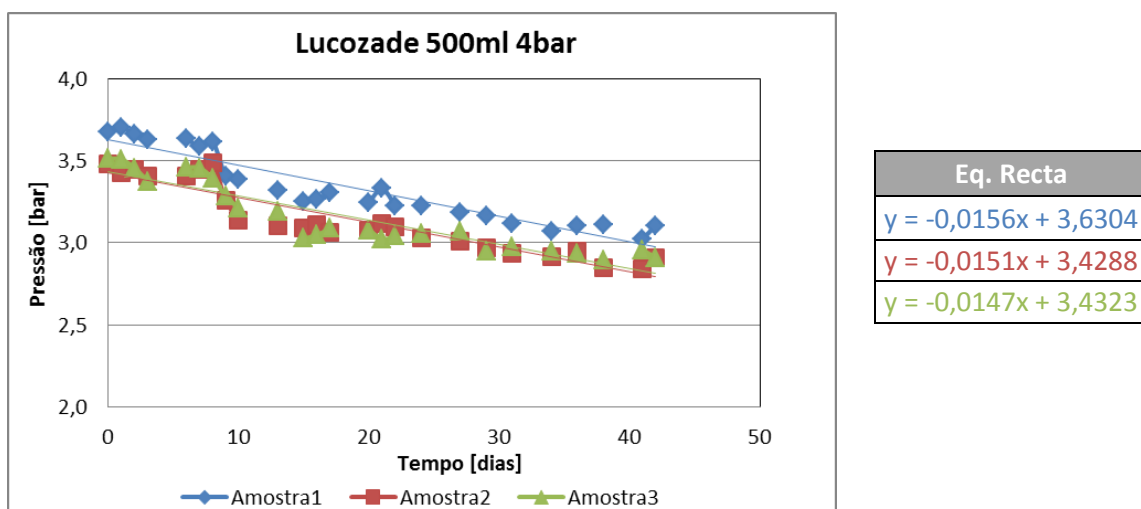


Figura 48 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 500ml carbonatadas com 4 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Tal como nas amostras de Lucozade 500ml com carbonatação de 3 bar, também estas amostras com 4 bar têm um comportamento semelhante, como se pode verificar pela Figura 48, apresentando uma velocidade de perda de CO₂ de cerca de 0,015 bar/dia.

5bar

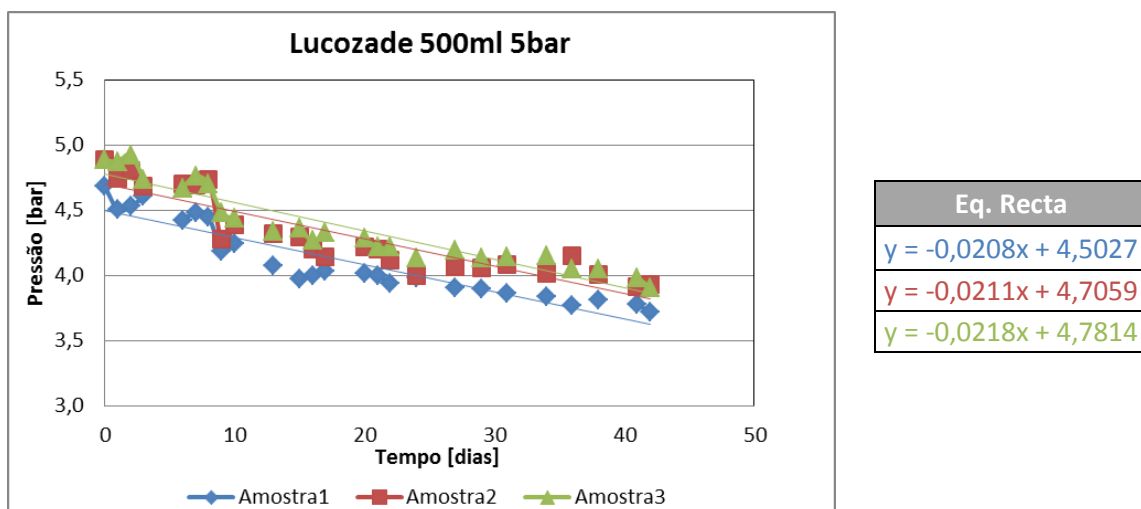


Figura 49 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 500ml carbonatadas com 5 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Analisando a Figura 49, todas as amostras Lucozade 500ml com 5 bar têm um comportamento semelhante, apresentando uma velocidade de perda de CO₂ de cerca de 0,02 bar/dia. Deste modo, as amostras desta referência com diferentes carbonatações têm comportamentos consistentes entre elas, não existindo nenhuma amostra díspar.

Lucozade Energy 1000ml

3bar

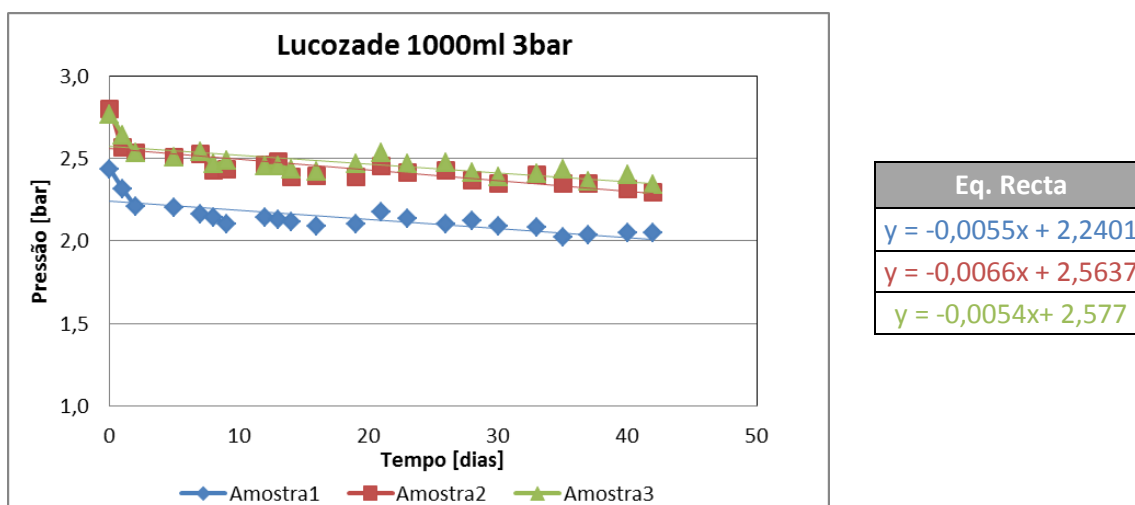


Figura 50 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 1000ml carbonatadas com 3 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Observando a Figura 50, a amostra 1 apresenta um pequeno desvio de valores relativamente às outras duas amostras, mas este factor não é relevante, pois este estudo pretende calcular a velocidade de perda de CO₂, que neste caso é semelhante – cerca de 0,006 bar/dia.

4bar

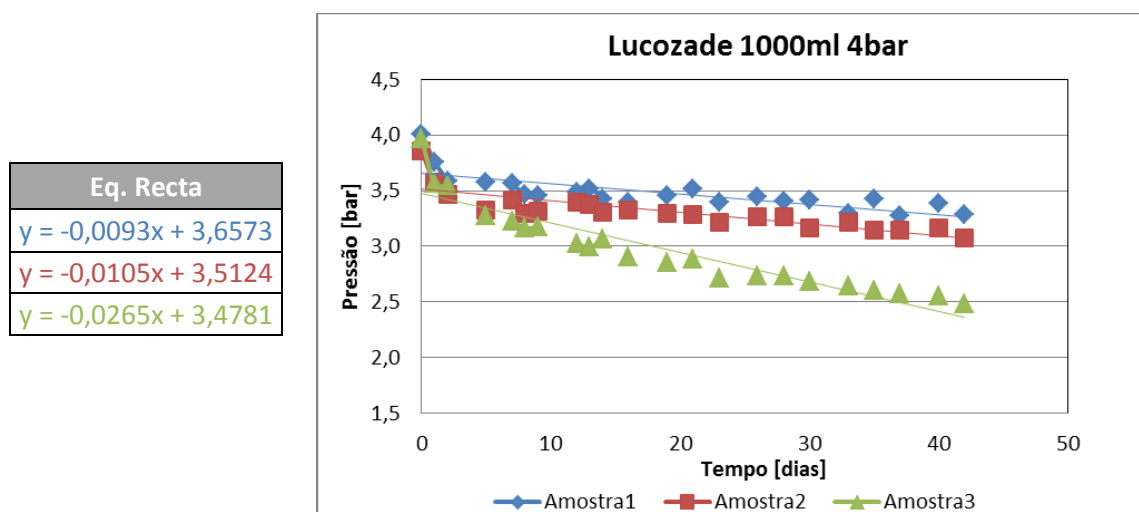


Figura 51 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 1000ml carbonatadas com 4 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Analisando a Figura 51, constata-se que o comportamento apresentado pela amostra 3 é distinto das restantes amostras em estudo, possivelmente devido a uma fuga na embalagem. Assim sendo, a amostra 3 deve ser excluída da análise de resultados, de modo a não influenciar negativamente os resultados deste conjunto de embalagens.

Deste modo, e considerando apenas a amostra 1 e 2, a velocidade de perda de CO₂ é de cerca de 0,001 bar/dia.

5bar

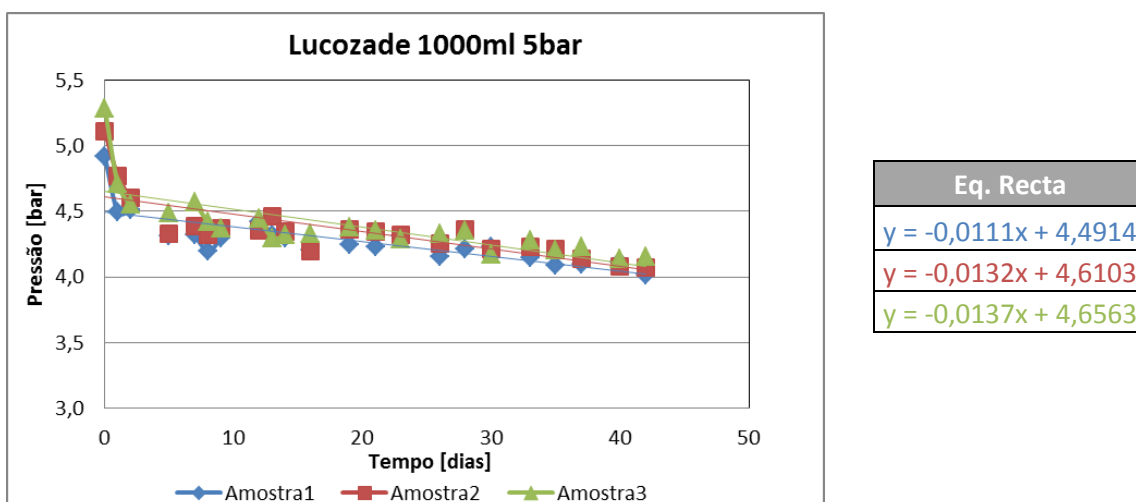


Figura 52 - Representação dos valores medidos pelo equipamento Lab.co para todas as amostras, das embalagens Lucozade 1000ml carbonatadas com 5 bar e apresentação das equações das rectas provenientes das respectivas regressões lineares, no decorrer de 6 semanas.

Vê-se facilmente, através da Figura 52, que todas as amostras de 1000ml com 5 bar de pressão, apresentam um comportamento em tudo semelhante e, assim, também a velocidade de perda de CO₂ o é – cerca de 0,013 bar/dia.

Resumos dos valores obtidos no estudo de influência da sobrecarbonatação

Para melhor compreender e analisar os resultados obtidos no decorrer deste estudo, é importante efectuar-se um resumo de todos os valores.

Na Tabela 18, são apresentados os valores de *creep* calculados para as embalagens Lucozade com diferentes capacidades e carbonatações

Tabela 18 - Média dos valores de *creep* calculados para todas as amostras Lucozade com diferentes capacidades e carbonatações, nas primeiras 24 horas.

<i>Creep</i> [%]	3 bar	4 bar	5 bar
380 ml	3,45	5,30	8,34
500 ml	1,29	1,32	2,26
1000 ml	5,99	6,75	8,72

Na Tabela 18, conclui-se que o *creep* aumenta com a carbonatação, dentro da mesma capacidade - tal como já se tinha concluído na validação do equipamento Lab.co.

Entre embalagens com capacidades diferentes, não se pode retirar nenhuma relação, ou seja, nada se pode concluir, pois as pré-formas utilizadas para cada uma delas são diferentes (dimensões, pesos,...).

Na Tabela 19 estão apresentadas as velocidades de perda de CO₂ das diferentes amostras, de modo a perceber se existe uma relação entre os valores obtidos por cada uma delas.

Tabela 19 - Resumo dos valores de velocidade de perda de CO₂ para todas as amostras a analisar neste estudo.

Velocidade de perda de CO₂ [bar/dia]			
	3 bar	4 bar	5 bar
380ml	0,009	0,012	0,014
500ml	0,010	0,015	0,021
1000ml	0,006	0,010	0,013

Tal como se concluiu na validação do equipamento Lab.co, também neste estudo conclui-se que para cada capacidade, a velocidade de perda de CO₂ vai aumentar com a carbonatação, o que parece ser intuitivo, visto a pressão interna da embalagem ser superior e assim a força que é exercida nas paredes aumentar, permitindo uma maior permeabilidade.

Assim como no caso do *creep*, nada se pode concluir entre embalagens com capacidades diferentes.

Outros dos parâmetros importantes de analisar é a perda total de CO₂ que as amostras tiveram no decorrer do ensaio de 6 semanas, daí estarem representados na Tabela 20, os respectivos valores calculados para cada uma das amostras com diferentes capacidades e carbonatações.

Tabela 20 - Resumo dos valores de Perda de CO₂ em percentagem e em pressão para todas as amostras com diferentes capacidades e carbonatações.

Perda Total						
	3 bar		4 bar		5 bar	
	[%]	[bar]	[%]	[bar]	[%]	[bar]
380ml	21,67	0,58	19,10	0,71	19,88	1,01
500ml	19,33	0,49	16,40	0,58	20,13	0,97
1000ml	16,54	0,44	19,10	0,75	20,03	1,02

Da Figura 53 a 55, são apresentados os valores de perda de CO₂ para as embalagens de Lucozade com diferentes capacidades para todas as carbonatações em estudo, de modo a retirar-se uma equação da recta linear prevendo o comportamento das embalagens com diferentes carbonatações implementadas.

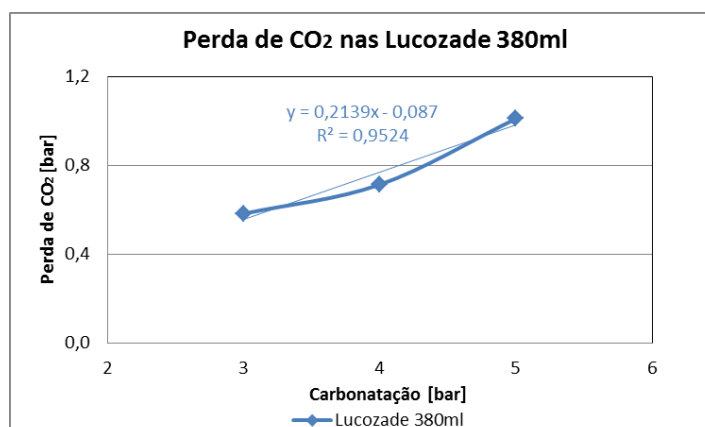


Figura 53 - Apresentação dos valores de perda de CO₂ no final das 6 semanas, para cada embalagem de Lucozade 380ml em estudo (3, 4 e 5 bar de pressão).

Analisando a Figura 53, verifica-se que a perda nas embalagens Lucozade 380ml é quase linear ($R^2=0,95$) e assim é possível retirar-se a equação da recta correspondente, - $y = 0,2139x - 0,087$ - que define a perda de CO_2 num intervalo de 6 semanas. Assim sendo, é possível prever qual será a perda correspondente para outras carbonatações (uma perda de 0,34 bar para uma carbonatação de 2 bar, por exemplo).

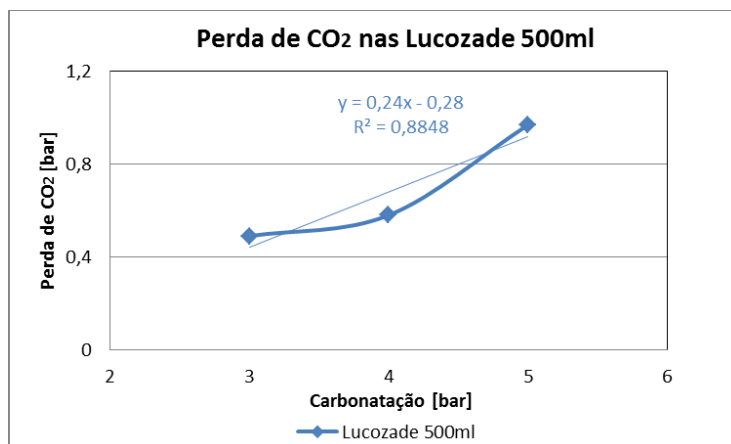


Figura 54 - Apresentação dos valores de perda de CO_2 no final das 6 semanas, para cada embalagem de Lucozade 500ml em estudo (3, 4 e 5 bar de pressão).

Observando a Figura 54, concluiu-se que a perda de CO_2 nas embalagens de Lucozade com 500ml não é linear ($R^2=0,88$), e assim, não é possível retirar-se uma relação fidedigna entre as quantidades perdidas de CO_2 para diferentes carbonatações. Para um melhor esclarecimento sobre esta relação, seria aconselhável realizar-se um estudo de perda de CO_2 com uma embalagem de Lucozade 500ml com uma carbonatação de 2 bar, de modo a verificar se é possível retirar-se uma equação da recta que descreva o comportamento da embalagem com diferentes carbonatações.

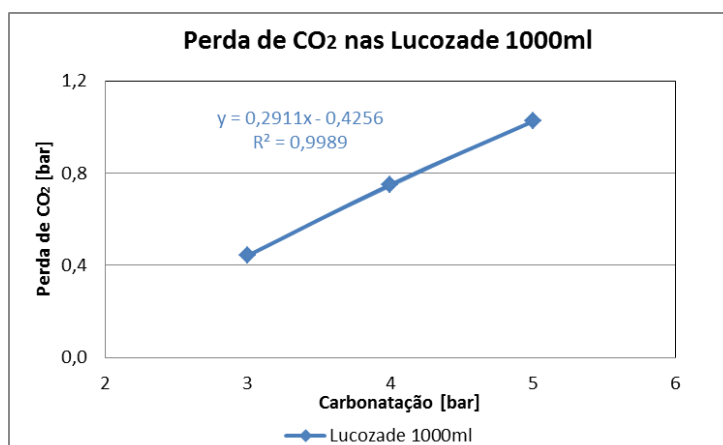


Figura 55 - Apresentação dos valores de perda de CO_2 no final das 6 semanas, para cada embalagem de Lucozade 1000ml em estudo (3, 4 e 5 bar de pressão).

Analisando a Figura 55, verifica-se que a perda nas embalagens Lucozade 1000ml é linear ($R^2=0,99$) e assim é possível retirar-se a equação da recta correspondente, - $y = 0,2911x - 0,4256$ - que define a perda de CO_2 num intervalo de 6 semanas. Assim sendo, é possível prever qual será a perda correspondente para outras carbonatações (uma perda de 0,16 bar para uma carbonatação de 2 bar, por exemplo).

Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas Futuras

5.1. Conclusões

5.1.1. Permeabilidade ao Oxigénio

No estudo de permeabilidade ao oxigénio, os resultados obtidos de ingresso de oxigénio são bastante diferentes daqueles que se esperavam – OTRs muitos elevados e BIFs muito baixos [40, 41]. Assim, é importante descobrir onde estão presentes as falhas neste procedimento de modo a melhorá-las e tornar este estudo, num estudo exacto.

Os resultados das embalagens com barreiras activas são muito diferentes daqueles que eram expectáveis, o que se atribui ao facto de não se utilizar o método de preparação de amostras mais correcto para este tipo de barreiras, uma vez que as barreiras activas só são completamente activadas na presença de 100% de humidade – quando são cheias com o produto acondicionado. Assim sendo, é fundamental adoptar um novo método de preparação das amostras para este tipo de barreira, tal como será sugerido neste Capítulo.

Outro dos pontos que poderá estar a influenciar os resultados é o método de selagem das embalagens. Se for analisado ao pormenor, verifica-se que, em geral, as medições no dia 0 têm os valores pretendidos (cerca de 0,2 hPa) e que os problemas apenas surgem depois desse dia, o que indicia a existência de uma selagem deficiente das embalagens. Deste modo, é importante implementar um novo método de selagem das garrafas, que será sugerido no decorrer deste Capítulo.

5.1.2. Permeabilidade ao Dióxido de Carbono

No estudo de permeabilidade ao dióxido de carbono, os resultados obtidos tanto na validação do equipamento como no estudo da influência de sobrecarbonatação são bastante semelhantes, o que torna os resultados fidedignos.

No decorrer dos estudos conclui-se que o *creep* apresentado pelas embalagens aumenta com a carbonatação, embora não se consiga calcular nenhum factor de incremento.

Relativamente à velocidade de perda de CO₂, tal como no caso do *creep*, vai aumentar com a carbonatação, embora também não seja possível de calcular um factor de aumento.

Outro dos factores importantes de referir é que entre embalagens com capacidades diferentes, mas da mesma gama e com carbonatações iguais, não se consegue retirar nenhuma relação, uma vez que as pré-formas utilizadas nas diferentes embalagens têm características distintas.

A perda de CO₂ em percentagem é quase equivalente para diferentes carbonatações, mas ao analisar-se em quantidade, vê-se que quanto maior a carbonatação, maior será a perda em pressão. Em alguns casos é possível retirar-se uma equação da recta linear, prevendo o comportamento de perda com outras carbonatações.

Depois de realizar este estudo pode afirmar-se que não é favorável a implementação de sobrecarbonatações, uma vez que a velocidade de perda de CO₂ tem um aumento substancial, fazendo com que o produto no interior da embalagem perca carbonatação, perdendo interesse comercial.

5.2. Perspectivas Futuras

5.2.1. Permeabilidade ao Oxigénio

Um dos pontos a melhorar neste projecto é o método utilizado na preparação das amostras no estudo da permeabilidade ao oxigénio, uma vez que os resultados obtidos não foram os esperados. Assim, pensa-se que implementando um método onde as embalagens são cheias com líquido – mas sem oxigénio presente – torna-se mais fiável, pois algumas barreiras (principalmente activas) só são totalmente activadas com 100% de humidade, e daí o seu desempenho num método a seco não ser o melhor.

Outros dos factores a melhorar é a selagem das embalagens, uma vez que se julga existir uma selagem deficiente das amostras, que permite o ingresso de oxigénio nas mesmas não só pelas paredes da embalagem, tal como se pertendia, mas também pelo gargalo.

Deste modo, a *Logoplaste Innovation Lab*, deve implementar um novo procedimento de preparação de amostras, tal como um novo método de selagem das embalagens, no âmbito do estudo da permeabilidade das embalagens ao oxigénio. Estes novos métodos são apresentados de seguida.

Água desoxigenada (Oxygen-free water)

Este procedimento de preparação de amostras tem como objectivo eliminar o oxigénio presente na água – tornando-a em água desoxigenada – que por sua vez vai ser utilizada para encher as embalagens a estudar. Isto é, pretende-se obter embalagens com água no seu interior sem qualquer oxigénio presente (nem no líquido nem no *headspace*). Note-se que neste procedimento, ao contrário do utilizado neste estudo, as amostras terão um *dot* aplicado nas paredes, com o inconveniente de o *dot* já não poder ser reutilizado – com esta alteração passa-se a utilizar uma cápsula de HDPE, a utilizada na comercialização das embalagens.

Assim sendo, as amostras e as respectivas cápsulas são introduzidas numa câmara de luvas, tal como uma tina cheia de água. A câmara é fechada e inicia-se um “*deflushing*” ao ar – introdução de nitrogénio na câmara e assim, todo o oxigénio possível é retirado, até atingir os 0,2 hPa de pressão de oxigénio no interior da mesma. Quando todo o ar presente na câmara tiver com o limite mínimo de oxigénio, deve ser iniciado o “*deflushing*” à água que está dentro da tina, isto é, o tubo que introduz nitrogénio na câmara é inserido dentro da tina com água, de modo a desgaseificá-la ou desoxigená-la, eliminando todo o oxigénio possível. A sonda no interior da câmara pode entrar dentro da tina com água para medir a quantidade de oxigénio presente na mesma.

Depois de obter-se a chamada água desoxigenada (em inglês, *Oxygen-free Water*), as embalagens devem ser cheias com essa mesma água e fechadas com as respectivas cápsulas de HPDE. Utilizando estas cápsulas, vai existir entrada de oxigénio através delas, visto este material também ser permeável ao gás em estudo, mas este é o chamado caso “real”, pois é assim que é comercializado o produto.

Quando todas as embalagens estiverem seladas, abre-se a caixa de luvas e colocam-se as amostras na estufa a uma temperatura controlada – cerca de 22°C. O restante procedimento deve ser aquele que foi utilizado no presente estudo.

5.2.2. Permeabilidade ao Dióxido de Carbono

Validação do equipamento de medição de CO₂ – Lab.co

No decorrer da validação do equipamento Lab.co, apenas um conceito ficou por concluir: a relação entre a diminuição do Factor K com o aumento da carbonatação.

Deste modo, seria interessante, num futuro próximo, realizarem-se os mesmos ensaios (com manómetros incorporados) mas para uma maior variedade de carbonatações, como por exemplo, utilizar todas as amostras que foram estudadas e adicionar embalagens com 4 bar de pressão.

Embora já se saiba que o Factor K diminui com a carbonatação, através deste novo ensaio, deve ser possível determinar-se qual a influência que o Factor K tem com o aumento da carbonatação.

Estudo da influência de sobrecarbonatação na velocidade de perda de CO₂ em embalagens Lucozade Energy

Um dos aspectos a melhorar neste estudo seria, para as embalagens de 380, 500 e 1000ml, carbonatá-las também com 4 bar de modo a perceber se existe alguma relação linear de perda de CO₂, durante as 6 semanas de ensaios. Este estudo também deve ser efectuado para todas as embalagens mais utilizadas em bebidas carbonatadas, de modo a verificar se existe alguma vantagem em se sobrecarbonatarem as respectivas bebidas, de modo a otimizar a qualidade da bebida, sem prejudicar a embalagem.

Outro ponto que seria bastante interessante estudar, seria a realização de um projecto semelhante ao efectuado, mas utilizando embalagens iguais com pré-formas diferentes (pesos diferentes), de modo a analisar qual a embalagem que apresenta melhores propriedades e características à permeabilidade ao CO₂. Um dos factores fundamentais deste tipo de indústria é alcançar uma qualidade máxima com o menor custo possível associado, e assim, conseguir construir uma embalagem com o menor peso possível, alcançando uma optimização das propriedades.

Referências

- [1] www.logoplaste.com, consultado em Fevereiro de 2012;
- [2] Imagem disponível online em <http://sinergia.mota-engil.pt/Detail.aspx?ContentId=799&ParentId=740>, consultada em Fevereiro 2012;
- [3] BELLIS, M., "The History of Polyester", disponível em <http://inventors.about.com/library/inventors/blpolyester.htm>, consultado em Fevereiro de 2012;
- [4] Wyeth, N., Reseveare, R.N., "Biaxially Oriented Polyethylene terephthalate Bottle", 1973;
- [5] International Life Sciences Institute, 2000;
- [6] Rossini, E., "Obtenção da blenda polimérica PET/PP/PE/EVA a partir de garrafas PET e estudo das modificações provocadas pela radiação ionizante", Dissertação de Doutoramento para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005;
- [7] Romão, W., et al, "Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem", Instituto de Química - Unicamp, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009;
- [8] Gutowski, T., "Injection Molding", disponível online em http://web.mit.edu/2.810/www/lecture/Injection_Molding.pdf, consultado em Fevereiro de 2012;
- [9] Figura disponível online em, http://1.bp.blogspot.com/_O9ChH3c5FL0/TTJw2iIYwTI/AAAAAAAAAAs/HoHyepkTx0E/s1600/bm.jpg, consultado em Fevereiro de 2012;
- [10] Formigoni, A., Campos, I.P.A., "Reciclagem de PET no Brasil", Universidade Estadual Paulista – UNESP;
- [11] Francisco, A.S., "Otimização do ciclo pelo processo de moldagem por injeção convencional", Centro Paula Souza, Faculdade de Tencologia da Zona Leste, São Paulo, 2009;
- [12] Cunha, A.M., Pouzada, A.S., "Processamento de Termoplásticos", Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 1998;
- [13] Cidade, T., "Processamento de Materiais Poliméricos", Sebenta da Disciplina de Tecnologia de Materiais I, ano lectivo 2008/2009, DCM-FCT-UNL;
- [14] Thomazi, E., "Moldes por Injeção", disponível online em http://www.thomazi.net/arquivos_files/apostila-moldes.pdf, consultado em Fevereiro de 2012;
- [15] Pires, I., "Processamento de materiais não metálicos", apontamentos teóricos de Mestrado em Engenharia de Concepção, IST-UTL, disponível online em <http://in3.dem.ist.utl.pt/mscdesign/02ed/01tecmecc/file6.pdf>, consultado em Fevereiro de 2012;
- [16] Lencina, D., "Injeção", disponível online através de http://www.4shared.com/document/kwj2Mebg/Moldagem_de_Polmeros_por_Injeo.htm, consultado em Fevereiro de 2012;
- [17] "Co-injection solutions for high-production applications", disponível online em <http://www.kortec.com/tech/coinjection.asp>, consultado em Fevereiro de 2012;
- [18] Silva Jr, P., Alex, C., "Processamento de polímeros – moldação por sopro", Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos, disponível online em

<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/processamento.htm>, consultado em Março de 2012;

[19] Apresentações efectuadas pelo Logoplaste Innovation Lab, no âmbito de divulgação de produto;

[20] Mergen, A., *“Estudo da perda de vácuo em embalagens plásticas multicamadas para produtos cárneos curados cozidos”*, Dissertação de Mestrado para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, CPGENQ-Universidade Federal de Santa Catarina;

[21] van Willige R.W.G., *“Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials”*, PhD thesis, Wageningen University, The Netherlands, 2002;

[22] *“valOR Barrier Resins Packaging Applications”*, folheto informativo da empresa Valspar – If it matters, we’re on it;

[23] Ashley R.J., *“Permeability and plastics packaging”*, In: Comyn J. (Ed.) Polymer Permeability. Barking: Elsevier Applied Science Publishers, 1986. Cap7, p.269-308;

[24] *“PET Training Seminar”*, PTI-Europe, Suíça, Março de 2011. Documentação cedida pelo ILab;

[25] Crippa, A., *“Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas”*, Dissertação apresentada no âmbito de uma Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006;

[26] Maul, P., *“BARRIER ENHANCEMENT USING ADDITIVES”*, Nanocor Incorporated, Pira International Conference, Bruxelas-Bélgica, Dezembro, 2005;

[27] *“POLIPROTECT - Technical innovation in PET”*, apresentação da empresa M&G sobre as resinas PoliProtect. Informação disponibilizada pelo Logoplaste Innovation Lab;

[28] Farias, P., *“Nylon”*, disponível online em http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/linha%20tempo/Nylon/pdf_LT/LT_nylon.pdf;

[29] *“MX-Nylon”*, catálogo do produto MX-Nylon, cedido pelo Logoplaste Innovation Lab;

[30] *“MX-Nylon: Advanced Gas Barrier Resin for Packaging”*, MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC., disponível online em <http://www.MXD6.com>, consultado em Março de 2012;

[31] *“Introducing EVAL resins”*, panfleto técnico da EVAL. Documentação cedida pelo Logoplaste Innovation Lab;

[32] *“Food Packaging”*, panfleto informativo da EVAL. Documentação cedida pelo Logoplaste Innovation Lab;

[33] *“valOR Barrier Resins Packaging Applications”*, folheto informativo da empresa Valspar – If it matters, we’re on it.

[34] *“LAB.CO – Instruction manual”*, Manual de Instruções do Equipamento de Medição LAB.CO da empresa ACM, disponibilizado pela Logoplaste Technology Innovation Lab;

[35] Ficha técnica do equipamento *Laboratory CO₂-Meter LAB.CO* da empresa ACM, disponível online em <http://www.acm.co.at/en/produkte/laborbereich/lab-co>, consultado em Fevereiro de 2012;

[36] Dados técnicos do equipamento *OXY-4 trace v3*, da empresa PreSens-Precision Sensing, disponível online em <http://www.presens.de/products/brochures/category/transmitters/brochure/oxy-410-mini-oxy-410-trace/page/overview-112.html>, consultado em Fevereiro de 2012;

[37] *“OXY-4 trace v3 – Instruction Manual”*, Manual de Instruções do Equipamento OXY-4 trace v3, da empresa PreSens, disponibilizado pela Logoplaste Innovation Lab;

- [38] Huber, C. et al, *"HOW MUCH GETS THROUGH? Determination of the oxygen transmission rate into PET bottles"*, BBII, May 2008;
- [39] *"Non-invasive oxygen sensors"* – PreSens, informação disponibilizada pelo Logoplaste Innovation Lab;
- [40] *"Actis Barrier Process"*, Sidel, disponível online em <http://c0101.com/%E5%AE%9E%E7%94%A8%E5%B7%A5%E5%85%B7/sidel%E5%90%B9%E7%93%B6.pdf>, consultado em Julho 2012;
- [41] *"Test report"*, informação disponível em http://www.ispl.co.kr/UploadedFiles/Prdt/gas%20permeability%20test%20_English_.pdf, consultado em Julho de 2012.

Anexos

Anexo 1 – Procedimento das carbonatações

No decorrer deste Projecto, foram utilizados dois métodos para se carbonatar: o Método 1, onde se utiliza ácido sulfúrico, e o Método 2, onde se utiliza ácido cítrico. Os procedimentos dos dois métodos são semelhantes, embora no método 1 o ácido seja introduzido primeiro, visto estar em solução e no método 2, como o ácido está em forma de pó, é introduzido num cartucho, juntamente com a base.

A carbonatação é efectuada de modo a simular a produção de CO₂, que ocorre na realidade – uma bebida carbonatada, como por exemplo uma Coca-Cola.

Método 1

A carbonatação tem como base a reacção entre o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o bicarbonato de sódio (NaHCO₃) dada por:

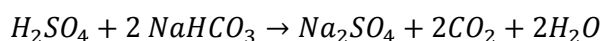


Tabela 21 - Resumo dos cálculos a efectuar de modo determinar as quantidades de H₂SO₄ e de NaHCO₃ para obter soluções com diferentes pressões.

H ₂ SO ₄	NaHCO ₃
<p>Para obter 4bar de pressão:</p> <p>1000 ml ↔ 6 ml H₂SO₄ Volume da garrafa de teste ↔ x ml H₂SO₄</p> $x \text{ ml } H_2SO_4 = \frac{\text{Volume da garrafa de teste (ml)} \times 6}{1000}$ <p>Se for necessária outra pressão:</p> <p>4bar ↔ x ml (H₂SO₄) Pressão ↔ y ml (H₂SO₄)</p> $y \text{ ml } H_2SO_4 = \frac{\text{Pressão} \times x \text{ ml } H_2SO_4}{4}$ <p>y ml H₂SO₄ é o volume a adicionar nas garrafas de teste.</p>	<p>Para obter 4bar de pressão:</p> <p>1000 ml ↔ 13g NaHCO₃ Volume da garrafa de teste ↔ x g NaHCO₃</p> $x \text{ g } NaHCO_3 = \frac{\text{Volume da garrafa de teste (ml)} \times 13}{1000}$ <p>Se for necessária outra pressão:</p> <p>4bar ↔ x g de NaHCO₃ Pressão ↔ y g NaHCO₃</p> $y \text{ g } NaHCO_3 = \frac{\text{Pressão} \times x \text{ g } NaHCO_3}{4}$ <p>y g NaHCO₃ é a quantidade de NaHCO₃ a adicionar na preparação dos cartuchos.</p>

Procedimento – Método 1

1. Seleccionar as amostras;
2. Utilizar uma solução de ácido (H₂SO₄) – 97%;
3. Preparar um cartucho de NaHCO₃;
4. Encher as garrafas com água até ao limite de enchimento;
5. Colocar a solução de ácido dentro da garrafa;
6. Colocar o cartucho de NaHCO₃ dentro da garrafa;
7. Imediatamente depois de se colocar o cartucho dentro da garrafa, fechá-la de modo a minimizar a entrada e saída de ar;

8. Agitar fortemente as garrafas de modo a equilibrar a equação – cerca de 15 minutos;
9. Esperar cerca de 2 horas até se efectuar qualquer medição.

Método 2

A carbonatação tem como base a reacção entre o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e o bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) dada por:

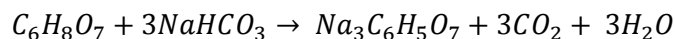


Tabela 22 - Resumo dos cálculos a efectuar de modo determinar as quantidades de $C_6H_8O_7$ e de $NaHCO_3$ para obter soluções com diferentes pressões.

$C_6H_8O_7$	$NaHCO_3$
Para obter 4bar de pressão:	Para obter 4bar de pressão:
1000 ml \leftrightarrow 11,63g $C_6H_8O_7$	1000 ml \leftrightarrow 15,27g $NaHCO_3$
Volume da garrafa de teste \leftrightarrow x g $C_6H_8O_7$	Volume da garrafa de teste \leftrightarrow x g $NaHCO_3$
$x \text{ g } C_6H_8O_7 = \frac{\text{Volume da garrafa de teste (ml)} \times 11,63}{1000}$	$x \text{ g } NaHCO_3 = \frac{\text{Volume da garrafa de teste (ml)} \times 15,27}{1000}$
Se for necessária outra pressão:	Se for necessária outra pressão:
4bar \leftrightarrow x g $C_6H_8O_7$	4bar \leftrightarrow x g de $NaHCO_3$
Pressão \leftrightarrow y g $C_6H_8O_7$	Pressão \leftrightarrow y g $NaHCO_3$
$y \text{ g } C_6H_8O_7 = \frac{\text{Pressão} \times x \text{ g } C_6H_8O_7}{4}$	$y \text{ g } NaHCO_3 = \frac{\text{Pressão} \times x \text{ g } NaHCO_3}{4}$
y g $C_6H_8O_7$ é a quantidade de $C_6H_8O_7$ a adicionar na preparação dos cartuchos.	y g $NaHCO_3$ é a quantidade de $NaHCO_3$ a adicionar na preparação dos cartuchos.

Procedimento – Método 2

1. Seleccionar as amostras;
2. Preparar um cartucho com as quantidades adequadas de $C_6H_8O_7$ e de $NaHCO_3$;
3. Encher as garrafas com água até ao limite de enchimento;
4. Colocar o cartucho com ambos os reagentes dentro da garrafa;
5. Imediatamente depois de se colocar o cartucho dentro da garrafa, fechá-la de modo a minimizar a entrada e saída de ar;
6. Agitar fortemente a garrafa de modo a equilibrar a equação – cerca de 15 minutos;
7. Esperar cerca de 2 horas até se efectuar qualquer medição.

Anexo 2 – Permeabilidade ao Oxigénio

2.1. Identificação das amostras em estudo

Tabela 23 - Apresentação das amostras a analisar no estudo de permeabilidade ao oxigénio.

Referência	Peso (g)	Constituição	A _{superficial} (mm ²)	Finalidade
Heinz TDTK 250	18,7	Monocamada PET	23806,2	Embalagens para molhos
		Multicamada PET + A100		
		Multicamada PET + EVOH		
Heinz TDTK 570	30,4	Monocamada PET	41017,9	
		Multicamada PET + A100		
	32,4	Monocamada PET		
		Multicamada PET + A100		
Luso Fresh 0,25	18,5	Multicamada PET + MXD6	25732,2	Águas com gás
Junior 200	16,2	Monocamada MOPET	21462,1	Sumos de fruta
		Monocamada / Blend MOPET + 30% JB		
		Monocamada / Blend MOPET + 40% JB		
		Monocamada / Blend MOPET + 50% JB		

Anexo 3 – Permeabilidade ao Dióxido de Carbono

3.1. Validação do equipamento Lab.co

3.1.1. Identificação e preparação das amostras

Na Tabela 24, são identificadas as amostras utilizadas na validação do equipamento Lab.co. Na Tabela 25 a 26 estão representadas as quantidades de ácido sulfúrico e de bicarbonato de sódio utilizados na carbonatação das amostras em estudo.

Tabela 24 - Amostras utilizadas na validação do equipamento Lab.co.

	V _{enchimento} (ml)	V _{total} (ml)	Peso (g)	A _{superficial} (mm ²)	Constituição	Finalidade
Blue	500	512	28	40321,3	PET monocamada	Bebidas carbonatadas
Pedras	330	347,06	24	31664,4	PET + MXD6 multicamada	Água com gás

Tabela 25 - Quantidades de H₂SO₄ e de NaHCO₃, de modo a se preparar as amostras de Pedras com 3 bar de pressão.

Embalagem Pedras 330ml – cheias a 300ml	
<u>3bar (6g/l)</u>	
•	1,35ml H ₂ SO ₄
•	3,04g NaHCO ₃

Tabela 26 - Quantidades de H_2SO_4 e de NaHCO_3 , de modo a se preparar as amostras de Blue para 2, 3 e 5 bar de pressão, respectivamente.

Embalagem Blue 500ml – cheias a 450ml		
<u>2bar (4g/l)</u>	<u>3bar (6g/l)</u>	<u>5bar (5g/l)</u>
• 1,35ml H_2SO_4	• 2,03ml H_2SO_4	• 3,38ml H_2SO_4
• 3,04g NaHCO_3	• 4,56g NaHCO_3	• 7,59g NaHCO_3

3.1.2. Análise e discussão de resultados

Tabela 27 - Significado da notação utilizada para identificar cada uma das amostras.

Significado	
Amostra 1	Valores da amostra 1, medidos pelo equipamento Lab.co
Manómetro 1	Valores da amostra 1, medidos pelo manómetro nela incorporado
Amostra 2	Valores da amostra 2, medidos pelo equipamento Lab.co
Manómetro 2	Valores da amostra 2, medidos pelo manómetro nela incorporado
Amostra 3	Valores da amostra 3, medidos pelo equipamento Lab.co (não tem manómetro incorporado)
Amostra 4	Valores da amostra 4, medidos pelo equipamento Lab.co (não tem manómetro incorporado)

3.2. Estudo da influência de sobre carbonatação

3.2.1. Identificação e preparação das amostras

Na Tabela 28, são identificadas as amostras utilizadas no estudo de sobre carbonatação e as suas respectivas características. Da Tabela 29 a 31 estão representadas as quantidades de ácido cítrico e de bicarbonato de sódio utilizados na carbonatação das amostras em estudo.

Tabela 28 - Amostras utilizadas no estudo da influência de sobre carbonatação na velocidade de perda de CO_2 .

	$V_{\text{enchimento}}$ (ml)	V_{total} (ml)	Peso (g)	$A_{\text{superficial}}$ (mm^2)	Constituição	Finalidade
Lucozade Energy	380	416	21,3	33120	PET monocamada	Bebidas energéticas carbonatadas
	500	535	24,2	40056		
	1000	1033	41,8	64106		

Tabela 29 - Quantidades de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e de NaHCO_3 , de modo a se preparar as amostras de Lucozade Energy 380ml para 3, 4 e 5 bar de pressão, respectivamente.

Embalagens Lucozade Energy 380ml – cheias a 360ml		
<u>3bar (6g/l)</u>	<u>4bar (8g/l)</u>	<u>5bar (10g/l)</u>
• 3,64g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	• 4,85g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	• 6,07g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
• 4,77g NaHCO_3	• 6,37g NaHCO_3	• 7,96g NaHCO_3

Tabela 30 - Quantidades de $C_6H_8O_7$ e de $NaHCO_3$, de modo a se preparar as amostras de Lucozade Energy para 3, 4 e 5 bar de pressão, respectivamente.

Embalagens Lucozade Energy 500ml 21,5g – cheias a 480ml		
<u>3bar (6g/l)</u>	<u>4bar (8g/l)</u>	<u>5bar (10g/l)</u>
• 4,67g $C_6H_8O_7$	• 6,22g $C_6H_8O_7$	• 7,78g $C_6H_8O_7$
• 6,12g $NaHCO_3$	• 8,17g $NaHCO_3$	• 10,21g $NaHCO_3$

Tabela 31 - Quantidades de $C_6H_8O_7$ e de $NaHCO_3$, de modo a se preparar as amostras de Lucozade Energy para 3, 4 e 5 bar de pressão, respectivamente.

Embalagens Lucozade Energy 1000ml – cheias a 970ml		
<u>3bar (6g/l)</u>	<u>4bar (8g/l)</u>	<u>5bar (10g/l)</u>
• 9,04g $C_6H_8O_7$	• 12,06g $C_6H_8O_7$	• 15,07g $C_6H_8O_7$
• 11,86g $NaHCO_3$	• 15,82g $NaHCO_3$	• 19,78g $NaHCO_3$